

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN
MICROEMULSIÓN ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR
HIDROTHERMAL CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS
ION LITIO**

POR

NAYELY PINEDA AGUILAR

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

MARZO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN
MICROEMULSIÓN ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR
HIDROTHERMAL CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS
ION LITIO**

POR

NAYELY PINEDA AGUILAR

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

MARZO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN
MICROEMULSIÓN ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR HIDROTHERMAL
CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS ION LITIO**

Comité de aprobación de tesis:

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Presidente

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Secretaria

Dr. Luis Carlos Torres González

Vocal

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón

Vocal

Dr. Abraham Gpe. Cano Márquez

Vocal

Dra. María Aracely Hernández Ramírez

Subdirectora de la División de Estudios de Posgrado

Monterrey, Nuevo León, Marzo 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN
ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR HIDROTHERMAL CON POTENCIAL APLICACIÓN
EN BATERÍAS ION LITIO**

Comité de revisión de tesis:

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
Directora

Dra. Margarita Sánchez Domínguez
Co-directora

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Co-director

Dr. Luis Carlos Torres González
Revisor

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Revisor

Dra. Salomé M. De la Parra Arciniega
Revisor

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón
Revisor

Dr. Abraham Gpe. Cano Márquez
Revisor

Dra. María Aracely Hernández Ramírez

Subdirectora de la División de Estudios de Posgrado

Monterrey, Nuevo León, Marzo 2019

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a todas aquellas personas que directa o indirectamente participaron en la realización de este trabajo de tesis, que representa un gran logro en la parte profesional de mi vida.

Estoy especialmente agradecida con la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por concederme la posibilidad de estudiar un posgrado y con el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Unidad Monterrey, por su apoyo con la flexibilidad de horario para la realización de este proyecto de investigación.

Dra. Lorena L. Garza Tovar. Le agradezco de sobre manera el depositar su confianza en mí, guiarme y permitirme ser parte de su equipo de trabajo. Por compartirme sus conocimientos durante el desarrollo de este trabajo y por siempre estar al pendiente de mis necesidades, por siempre hacerme un espacio para atender mis dudas y sobre todo por trabajar mano a mano conmigo en el laboratorio. Reconozco su gran entrega y compromiso como asesora de tesis, además de una gran calidez humana que la caracteriza. Muchas gracias por el apoyo financiero para la divulgación de este trabajo en congresos y los trámites administrativos de titulación.

Dra. Margarita Sánchez Domínguez. Le agradezco la motivación y palabras de aliento en los momentos precisos que me impulsaron en el avance de este proyecto. Me siento afortunada por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y

darme todas las facilidades para realizar la parte experimental de síntesis, muchas gracias por el gran compromiso con este trabajo y todos los conocimientos compartidos que sin duda alguna enriquecieron mi formación científica.

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes. Le agradezco todos los comentarios y sugerencias en beneficio de este proyecto. Por todos los conocimientos transmitidos en la preparación de los electrodos y por permitirme trabajar en su laboratorio.

Comité tutorial. Dra. Nora A. García Gómez, Dra. Salomé M. De la Parra Arciniega, Dr. Luis Carlos Torres González, Dr. Rodrigo Mayén Mondragón y Dr. Abraham Cano sin cada una de sus preguntas y sugerencias este trabajo no tendría la misma calidad, agradezco profundamente el tiempo y la dedicación en la revisión de este documento y la presentación de avances. Todas sus aportaciones fueron de gran ayuda para enriquecer este trabajo y sobre todo contribuyeron a mi formación profesional. Muchas gracias por orientarme siempre a organizar y presentar con mayor claridad este trabajo y por el constructivo acompañamiento que me brindaron a lo largo de esta investigación.

De manera especial quiero agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron de manera desinteresada en la parte técnica de caracterización de los materiales: M.C. Alberto Toxqui Terán (CIMAV Mty), Q.F.B Julio Rivera (CIMAV Mty), Dr. Francisco Enrique Longoria (CIMAV Mty), Quim. Silvia V. Miranda (CIMAV Chihuahua), M.C. Alejandro Arizpe (CIMAV Mty) y M.C. Luis Gerardo Silva (CIMAV

Mty), sin su colaboración este proyecto no hubiera sido posible. Muchas gracias por el trabajo realizado.

Estoy especialmente agradecida con todo el grupo de Química Coloidal; Andrea, Maira, Isaac, Daniel, Javier, Elijah, Karla, Ana María, en especial a Arturo, Edith, Giovani, Mónica, Anthuan y Manuel por todo el apoyo en el laboratorio durante el desarrollo experimental de este trabajo. Gracias tod@s porque siempre tuvieron palabras positivas hacia mí, compartieron su energía, su entusiasmo y conocimientos que permitieron que este camino fuera mucho más ameno.

Me gustaría expresar mi gratitud a la M.C. Olga Estefany Gutiérrez Garza, por su apoyo incondicional en el Laboratorio de Materiales II, por su tiempo y asistencia en el ensamble de baterías. Mi gratitud infinita a Raquel Garza Hernández por su disposición y apoyo en el ajuste de los resultados de E. Raman.

Sin duda el apoyo emocional y las palabras de aliento durante todo el desarrollo de este trabajo siempre estuvieron presentes gracias a mis amig@s: Leticia Castillo Ramírez, Myriam Mendoza Flores, Nora A. García Gómez, Rosa Elena Martínez Dávila, Denisse Celestino Victorino, Patricia Cerda Hurtado, Víctor Luna, Aleyda Cavazos Cavazos, Denice Rodríguez Velázquez, Raquel Garza, Alicia Guardado, Erandi L. Contreras Ocegueda, Martha I. Chávez Velázquez, Eder Fco. Cabrera Hernández. Me gustaría reconocer también a Dayra Acosta Leal por su incondicional estímulo positivo e inclusive asistencia en el trabajo de laboratorio. Muchas gracias a

tod@s por su apoyo, a pesar de las diferentes actividades personales o la distancia, siempre estuvieron presentes con palabras amables hacia a mí.

A la razón de mi existencia, a mis padres Alma Nelly Aguilar Reyna y Albino Pineda Gutiérrez, para quienes tengo una inmensa gratitud y amor por formarme como persona, quererme y aconsejarme en todo momento. Sobre todo por formarme con el ejemplo de disciplina, esfuerzo y dedicación lo cual me ha permitido alcanzar cada una de mis metas. A mis hermanos Tanyanelly y Albiam por compartir los momentos dulces y ácidos de mi vida, por quererme y estar ahí siempre para cualquier cosa que necesite.

Por último y no menos importante, agradezco infinitamente a Dios, por darme la sabiduría y la fuerza necesaria para culminar este trabajo. Por ponerme en el lugar adecuado y rodearme de personas que me han apoyado y acompañado en este camino. Toda mi gratitud por las experiencias vividas en este camino que sumaron aprendizaje a mi vida.

Mil gracias a tod@s!

Nayely Pineda Aguilar

"Lo imposible no existe para una mujer, sólo le toma tiempo conseguirlo".

Carolina Herrera

RESUMEN

Nayely Pineda Aguilar

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Marzo, 2019

Título del Estudio: OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR HIDROTHERMAL CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS ION LITIO

Número de páginas: 187

**Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Química de Materiales**

Área de Estudio: Materiales para almacenamiento y conversión de energía

Propósito y método del Estudio: La creciente demanda de electrónicos portátiles y vehículos eléctricos requiere de dispositivos de almacenamiento de energía con alta densidad de energía y potencia. Para lograr este objetivo se requiere como primera etapa, el desarrollo de materiales que le confieran a una batería las características adecuadas. En este trabajo se estudiaron cuatro compuestos como materiales anódicos para baterías ion-litio. Estos materiales se prepararon mediante el método de reacción en microemulsión asistido por hidrotermal. La caracterización morfológica y microestructural se llevó a cabo por Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM); la composición química y cristalográfica se determinó Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS), Espectroscopia de Absorción Atómica en Flama (AAS), Difracción de Rayos X (XRD) y Difracción de Electrones de Area Selecta (SAED); el análisis textural mediante Fisisorción de N_2 por la técnica BET; la caracterización electroquímica se realizó a partir de la preparación de baterías de litio tipo botón las cuales fueron evaluadas mediante voltamperometría cíclica y ciclado carga/descarga galvanostático.

Contribuciones y conclusiones: Se establecieron las condiciones de síntesis para los materiales $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, SnO_2 y $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 vía método hidrotermal y método de reacción en microemulsión (O/W). Se reportó por primera vez la obtención de fase bronce a partir de una microemulsión (O/W) que contiene titanio. Se estudió el efecto del tipo de precursor sobre la estructura cristalina, morfología y el desempeño electroquímico de los materiales obtenidos. De acuerdo a los resultados, la fase o estructura cristalina obtenida es dependiente del tipo de precursor utilizado. A partir de un precursor cristalino se obtuvo un material con el mayor contenido de fase bronce. La evaluación de las propiedades electroquímicas sugirió que a mayor contenido de fase $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ existe un incremento en la capacidad reversible del material. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 presentó la mejor respuesta en el desempeño electroquímico como ánodo: 265 mAh/g, en comparación con la de los óxidos individuales, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ 111, SnO_2 79 mAh/g. De acuerdo con las características y propiedades presentadas por el compuesto, es posible que este material sea prometedor para su aplicación como ánodo en BIL.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Baterías	2
1.2.1 Baterías de ión-litio	3
1.2.2 Materiales anódicos para baterías ión-litio	6
1.2.2.1 Óxido de Estaño (SnO_2)	8
1.2.2.2 SnO_2 con carbón amorfo (SnO_2/C)	11
1.2.2.3 Óxido de Titanio (TiO_2)	13
1.2.2.4 Compósito $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	16
1.3 Justificación	22
1.4 Hipótesis	24
1.5 Objetivos	24
1.5.1 Objetivo General	24
1.5.2 Objetivos Específicos	24
1.5.2.1 Síntesis $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$	24
1.5.2.2 Caracterización	25
1.5.3 Metas	26
2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 Reactivos y materiales	28
2.1.1 Síntesis de nanomateriales por microemulsión	28
2.1.2 Evaluación como ánodos en baterías ión litio	29
2.2 Métodos de síntesis	29
2.2.1 Método de reacción en microemulsión	30
2.2.2 Método hidrotermal	34
2.3 Metodología Experimental	37

2.3.1	Síntesis de precursor TiO_2 amorfo- por reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)	37
2.3.2	Síntesis hidrotermal de TiO_2 -(B)	39
2.3.2.1	Método directo	39
2.3.2.2	Método indirecto	40
2.3.2.2.1	Pruebas exploratorias	40
2.3.3	Preparación de TiO_2 -(B) a partir de diferentes precursores	42
2.3.4	Síntesis SnO_2 mediante reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)	43
2.3.5	Preparación del compuesto TiO_2 -(B)/ SnO_2	44
2.3.1.1	Método Semilla	45
2.3.1.2	Método Impregnación	45
2.4	Caracterización de materiales	47
2.4.1	Difracción de Rayos X (XRD) en polvos	47
2.4.2	Microscopía electrónica	48
2.4.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS	48
2.4.2.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)	49
2.4.3	Análisis textural mediante fisisorción de N_2	50
2.4.4	Espectroscopía Raman	51
2.4.5	Espectroscopía de absorción atómica en flama (AA)	51
2.4.6	Análisis Elemental de Carbono por Combustión	53
2.4.7	Voltamperometría Cíclica	54
2.4.8	Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga	55
2.4.8.1	Preparación de electrodos	56
2.4.8.2	Ensamble de celdas tipo botón	57
2.5	Disposición de Residuos	59
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1	Síntesis de precursor TiO_2 amorfo-por reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)	67
3.1.1.	Difracción de Rayos X de polvos	67
3.1.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS	68
3.2	Síntesis hidrotermal de TiO_2-(B)	69
3.2.1	Método directo	69
3.2.1.1	Difracción de Rayos X de polvo	69
3.2.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS	75
3.2.2	Método indirecto	77
3.2.2.1	Pruebas exploratorias	77
3.2.2.1.1	Difracción de Rayos X de polvos	77
3.2.2.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS	83
3.3	Preparación de TiO_2-(B) a partir de diferentes precursores	88
3.3.1.1.1	Difracción de Rayos X de polvo	89
3.3.1.1.2	Espectroscopía Raman	93
3.3.1.1.3	Propiedades Texturales	97
3.3.1.1.4	Microscopía electrónica	100

3.3.1.1.5	Voltamperometría Cíclica	107
3.3.1.1.6	Pruebas de ciclos carga/descarga	110
3.4	Síntesis SnO₂ mediante reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)	114
3.4.1	Difracción de Rayos X de polvo	114
3.4.2	Microscopía electrónica	115
3.4.2.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS	115
3.4.2.1.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)	117
3.4.3	Análisis textural mediante fisisorción de N ₂ : SnO ₂	117
3.4.4	Análisis Elemental de Carbono por Combustión	120
3.4.5	Voltamperometría Cíclica	120
3.4.6	Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga	121
3.5	Preparación del compuesto TiO₂-(B)/SnO₂	126
3.5.1	Método Semilla	126
3.5.1.1	Difracción de Rayos X de polvo	126
3.4.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS	128
3.4.2	Método Impregnación	131
3.4.2.1	Difracción de Rayos X de polvo	131
3.4.2.2	Microscopía electrónica	132
3.4.2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS	132
3.4.2.2.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)	142
3.4.2.3	Análisis textural de los compósitos TiO ₂ -(B)/SnO ₂	144
3.4.2.4	Espectroscopía de absorción atómica en flama (AA)	147
3.4.2.5	Análisis elemental de carbono por combustión	148
3.4.2.6	Voltamperometría Cíclica	149
3.4.2.7	Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga	151
3.4.2.8	Comparación con la literatura	161
3.4.2.9	Relación propiedades-desempeño electroquímico	166
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	171
4.1	Conclusiones	171
4.1.1	Síntesis de TiO ₂ -(B)	171
4.1.2	Síntesis de SnO ₂	172
4.1.3	Preparación de compósitos TiO ₂ -(B)/SnO ₂	172
4.2	Recomendaciones	174
	REFERENCIAS	175
	APÉNDICE	181

LISTA DE FIGURAS

	Página
<i>Figura 1. Gráfico de Ragone de densidad de energía con respecto a la energía específica para varios sistemas de baterías recargables [5].</i>	4
<i>Figura 2. Configuración de una batería de ión litio.</i>	5
<i>Figura 3. Estructuras cristalinas de polimorfos TiO₂: a) anatasa y b) fase bronce [30, 31].</i>	15
<i>Figura 4. Representación esquématica de formación de nanopartículas por el método de reacción de microemulsiones tipo aceite-en-agua (O/W) [46, 48, 49].</i>	32
<i>Figura 5. Esquema general de síntesis por reacción en microemulsión para la obtención de TiO₂.</i>	39
<i>Figura 6. Esquema general de síntesis de SnO₂ por microemulsión O/W.</i>	44
<i>Figura 7. Ejemplo de voltamperograma cíclico para una reacción reversible.</i>	55
<i>Figura 8. Esquema de una batería tipo botón.</i>	58
<i>Figura 9. Diagrama de flujo etapa 1.</i>	62
<i>Figura 10. Diagrama de flujo etapa 2.</i>	63
<i>Figura 11. Diagrama de flujo etapa 3.</i>	64
<i>Figura 12. Diagrama de flujo etapa 3.</i>	65
<i>Figura 13. Diagrama de flujo etapa 4.</i>	66
<i>Figura 14. Difractogramas del TiO₂ obtenido por reacción en microemulsión sin calcinar y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	67
<i>Figura 15. Micrografías del TiO₂ obtenido por reacción en microemulsión (O/W) con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	68
<i>Figura 16. Difractogramas del TiO₂-(A)-ME30 obtenido mediante método directo de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal, identificado como, sin calcinar (a), y después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire (b).</i>	70
<i>Figura 17. Difractogramas del TiO₂-(A)-ME380 obtenido mediante método directo de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal y después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	73
<i>Figura 18. Diagramas de fase morfológica de TiO₂ anatasa, rutilo y Degussa P25, reportado por Morgan et al. [72]</i>	74
<i>Figura 19. Micrografías del TiO₂-(A)-ME30 obtenido mediante método directo por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	76
<i>Figura 20. Micrografías del TiO₂-(A)-ME380 obtenido mediante método directo por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	77

Figura 21. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal, precursor TiO_2 anatasa (comercial) y calcinado a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire a diferentes relaciones molares Na/Ti.	78
Figura 22. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal, precursor TiO_2 anatasa (comercial) y calcinado a 400 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	80
Figura 23. Difractogramas del material TiO_2 -(B)-AME, preparado a partir del TiO_2 de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal (secuencial), (a) sin calcinar y (b) después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	81
Figura 24. Estructura cristalina TiO_2 -(B) [84].	83
Figura 25. Micrografías de SEM de material obtenidos mediante síntesis hidrotermal: precursor TiO_2 anatasa (comercial), NaOH 5M, a) Na/Ti, 6/1, b) Na/Ti, 10/1 y c) N	85
Figura 26. Micrografías de SEM del material P4 obtenidos mediante síntesis hidrotermal: TiO_2 anatasa (comercial), NaOH 10M, Na/Ti, 30/1, calcinado a a) 400 °C y b) 450 °C durante 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	87
Figura 27. Micrografías del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal (secuencial), con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire, identificado como TiO_2 -(B)-AME.	88
Figura 28. Difractogramas de los precursores en polvo para la obtención de TiO_2 -(B).	90
Figura 29. Difractogramas de las muestras obtenidas mediante tratamiento hidrotermal y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire: TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME, TiO_2 -(A)-ME30 and TiO_2 -(B)-ME238.	91
Figura 30. a) Espectro Raman: TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME, TiO_2 -(A)-ME30 y TiO_2 -(B)-ME238. Los espectros fueron desplazados en el eje vertical para una mejor visualización. b) Deconvolución de los picos 123 y 144 cm^{-1} usados para determinar la relación TiO_2 -(B)/anatasa, respectivamente. Condiciones de trabajo: láser con una longitud de onda de 532 nm, potencia del haz láser 10%, acumulaciones 5, tiempo de exposición-integración 2 s y objetivo 50X.	96
Figura 31. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras tratadas térmicamente: TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME, TiO_2 -(A)-ME30 y TiO_2 -(B)-ME238. Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isotermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.	99
Figura 32. Micrografías de SEM y análisis químico mediante EDXS de los precursores empleados para la obtención de TiO_2 -(B).	100
Figura 33. Micrografías de SEM de las muestras: a) TiO_2 -(B)-C, b) TiO_2 -(B)-AME; c) TiO_2 -(A)-ME30 y d) TiO_2 -(B)-ME238.	103
Figura 34. Análisis químico por EDXS y distribución de tamaño de partícula de las muestras: a) TiO_2 -(B)-C, b) TiO_2 -(B)-AME; c) TiO_2 -A-ME30 y d) TiO_2 -(B)-ME238.	105
Figura 35. Micrografías de TEM de la muestra TiO_2 -(B)- AME a) cinta de 1.8 μm de largo b) HRTEM, recuadro cristales de anatasa, c) imagen HRTEM cintas de fase bronce, TiO_2 -(B), d) patrón de difracción de electrones, SAED.	107

Figura 36. Voltamperogramas cíclicos (CV) de las muestras a) $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en una ventana de potencial de 0.5 y 3.5 V. Los picos identificados como A y B hacen referencia a los eventos redox promovidos por la fase anatasa y bronce, respectivamente.	109
Figura 37. Estructuras cristalinas de a) anatasa y b) $\text{TiO}_2\text{-(B)}$. Las flechas indican los sitios intersticiales en donde se pueden intercalar iones litio [84].	110
Figura 38. Propiedades electroquímicas a) curvas de carga/descarga de las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ and $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ a C/10 y b) desempeño electroquímico a C/10 de las muestras antes mencionadas.	112
Figura 39. Difractograma del SnO_2 obtenido por reacción en microemulsión O/W y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	115
Figura 40. Micrografías de SEM EDX del SnO_2 obtenido por reacción en microemulsión y tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas.	116
Figura 41. a) Micrografía de TEM de la muestra SnO_2 y b) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).	117
Figura 42. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SnO_2 . Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isotermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.	119
Figura 43. Voltamperograma cíclico (CV) de las muestra SnO_2 a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s entre una ventana de potencial de 0.01 y 3 V vs Li/Li^+ .	121
Figura 44. Propiedades electroquímicas a) curvas de carga/descarga de la muestra SnO_2 y b) desempeño electroquímico a diferentes velocidades en una ventana de potencial 0.01-3 V vs Li/Li^+ , EC= eficiencia coulombica.	123
Figura 45. Difractogramas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, preparado a partir del método semilla sin calcinar (a), con tratamiento hidrotermal (b) y después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire (c).	128
Figura 46. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, en relación molar 1:1, preparado a partir del método semilla 2 y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	130
Figura 47. Difractogramas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ a) 50/50 y b) 70/30 preparado a partir del método impregnación (I) con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	132
Figura 48. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	133
Figura 49. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	134
Figura 50. Mapeo por Rayos X de muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.	135

<i>Figura 51. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$, en relación en peso 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	137
<i>Figura 52. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	138
<i>Figura 53. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$, en relación en peso 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	139
<i>Figura 54. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	140
<i>Figura 55. Mapeo por Rayos X de muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.</i>	141
<i>Figura 56. a) y b) Micrografías de TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).</i>	143
<i>Figura 57. a) y b) Micrografías de TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30 y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).</i>	144
<i>Figura 58. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y 70/30. Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isotermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.</i>	146
<i>Figura 59. Voltamperogramas cíclicos (CV) de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ a) 50/50 y b) 70/30 a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s entre una ventana de potencial de 0.01 y 3 V.</i>	150
<i>Figura 60. Propiedades electroquímicas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{AME}$: a) curvas de carga/descarga, 50 ciclos a C/10 en una ventana de potencial 0.01-3 V vs Li^+/Li^+ y b) desempeño a diferentes velocidades y % de eficiencia coulombica (EC).</i>	154
<i>Figura 61. Propiedades electroquímicas curvas de carga/descarga, 50 ciclos del compósito a) $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y b) $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30.</i>	156
<i>Figura 62. Capacidad de carga/descarga de baterías $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y 70/30 a diferentes velocidades de ciclado en una ventana de potencial 0.01-3 V vs. Li^+/Li y % de eficiencia coulombica (% EC).</i>	160
<i>Figura 63. Capacidad reversible en función del área superficial de los materiales preparados en este trabajo de investigación.</i>	168

LISTA DE TABLAS

	Página
<i>Tabla 1. Propiedades electroquímicas de varios polimorfos de TiO_2 [30].</i>	14
<i>Tabla 2. Estudios del compuesto de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ como electrodo en baterías ión litio.</i>	22
<i>Tabla 3. Experimentos para la obtención de TiO_2-(B): método directo.</i>	40
<i>Tabla 4. Pruebas preeliminares para la obtención de TiO_2-(B): método indirecto.</i>	42
<i>Tabla 5. Experimentos para la obtención de TiO_2-(B): método indirecto.</i>	43
<i>Tabla 6. Condiciones de análisis por espectrometría de absorción atómica.</i>	53
<i>Tabla 7. Disposición de residuos.</i>	59
<i>Tabla 8. Resumen de experimentos realizados para la obtención de TiO_2-(B).</i>	61
<i>Tabla 9. Contenido de anatasa y TiO_2-(B) mediante Espectroscopía Raman de: TiO_2-(B)-C, TiO_2-(B)-AME, TiO_2-(A)-ME30 and TiO_2-(B)-ME238.</i>	95
<i>Tabla 10. Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2: área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para las muestras tratadas térmicamente: TiO_2-(B)-C, TiO_2-(B)-AME, TiO_2-(A)-ME30 and TiO_2-(B)-ME238.</i>	98
<i>Tabla 11. Desempeño de ciclado de las muestras: TiO_2-(B)-C, TiO_2-(B)-AME, TiO_2-(A)-ME30 y TiO_2-(B)-ME238.</i>	114
<i>Tabla 12. Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2: área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para SnO_2.</i>	118
<i>Tabla 13. Desempeño de la muestra SnO_2 durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.</i>	122
<i>Tabla 14. Capacidades reversibles de descarga reportadas en la literatura para SnO_2.</i>	124
<i>Tabla 15. Capacidades específicas de descarga para SnO_2, a diferentes velocidades de descarga.</i>	126
<i>Tabla 16. Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2: área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para las muestras tratadas térmicamente: TiO_2-(B)/SnO_2 50/50 y 70/30.</i>	145
<i>Tabla 17. Valores nominales y experimentales (% en peso) de la composición química de TiO_2-(B)/SnO_2 50/50 y 70/30, estimados por AAS.</i>	147

<i>Tabla 18. Análisis elemental de carbono de las muestras: $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30.</i>	<i>148</i>
<i>Tabla 19. Desempeño de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.</i>	<i>152</i>
<i>Tabla 20. Capacidades específicas de las baterías de ion-litio $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.</i>	<i>158</i>
<i>Tabla 21. Capacidades específicas de descarga para los materiales sintetizados $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30, a diferentes velocidades de descarga.</i>	<i>159</i>
<i>Tabla 22. Estudios del compuesto de $\text{TiO}_2\text{/SnO}_2$ como electrodo en baterías ión litio.</i>	<i>166</i>

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción

La economía mundial basada en la energía procedente de combustibles fósiles presenta serias dificultades debido a diversos factores, que incluyen el continuo incremento de la demanda de petróleo, el agotamiento de las fuentes de energía no renovables y la emisión de CO_2 a la atmósfera, sin dejar de lado la inestabilidad política de los países productores de petróleo. Actualmente el 81% de la demanda energética mundial se cubre mediante el uso de combustibles fósiles, motivo por el cual la emisión de CO_2 se ha incrementado de manera constante con un salto dramático en los últimos 30 años [1]. Derivado de esto se ha intensificado el efecto invernadero que involucra el aumento de la temperatura del planeta y se asocia a una serie de cambios climáticos que comprometen la calidad de la vida humana.

Por estas razones resulta apremiante la investigación de formas alternas de energía con la finalidad de promover la generación de energías limpias y sustentables. Entre las fuentes de energía renovable más importantes podemos mencionar: la energía hidráulica, biomasa, eólica, solar y geotérmica. Sin embargo, el uso de estas fuentes de energía renovable está limitado por los altos costos de producción, factores geográficos y climáticos. *Por tanto, el aprovechamiento y manejo eficiente de la energía producida a partir de fuentes alternas exige el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento, versátiles y de bajo costo con un mínimo impacto ambiental.*

Una consolidada solución al problema del almacenamiento de la energía eléctrica es el empleo de baterías recargables. Su desarrollo tecnológico ha sido motivado gracias a la creciente necesidad de suministrar energía a múltiples equipos portátiles tanto de baja potencia: computadoras portátiles, los teléfonos celulares; como aplicaciones de alta potencia: vehículos eléctricos y dispositivos estacionarios (hogar, industria).

1.2 Baterías

El término “batería” se refiere a la disposición de varias celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo con el objetivo de obtener el voltaje o la capacidad requeridos. Una celda electroquímica es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica como consecuencia de una diferencia de potencial

generada por reacciones electroquímicas de oxidación y reducción en los materiales activos que componen los electrodos [2].

Las baterías se clasifican en función de la reversibilidad del proceso electroquímico de carga/descarga. Las baterías primarias solo pueden ser descargadas una vez. En el caso de las baterías recargables o secundarias, las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son eléctricamente reversibles. De aquí deriva el interés en la investigación y desarrollo de nuevos materiales capaces de experimentar un gran número de ciclos de carga/descarga, elevada potencia, largos tiempos de descarga, ligereza y bajo costo para satisfacer las demandas energéticas a nivel mundial.

1.2.1 Baterías de ión-litio

Las baterías de ión litio trabajan con un voltaje del orden de 4 V con energías específicas en el intervalo entre 100 Whkg^{-1} y 150 Whkg^{-1} . Tienen en promedio un tiempo de vida útil entre 300 y 1 000 ciclos de carga/descarga. En estas baterías, el litio aparece en su forma iónica moviéndose desde el ánodo al cátodo a través del electrolito durante la descarga y en sentido inverso, desde el cátodo al ánodo, durante el proceso de carga.

Sus propiedades como la ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética (Figura 1) y resistencia a la descarga, junto con el bajo efecto memoria que

sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han originado que este dispositivo predomine en aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo de baja potencia: teléfonos móviles, agendas electrónicas, computadoras portátiles y lectores de música [3, 4].

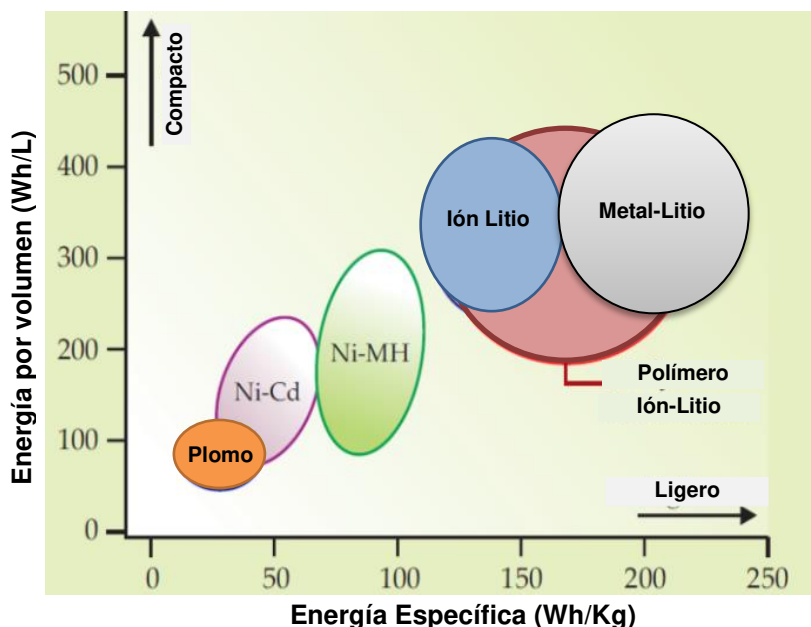


Figura 1. Gráfico de Ragone de densidad de energía con respecto a la energía específica para varios sistemas de baterías recargables [5].

La Figura 2 muestra la configuración típica de una batería de ión-litio, la cual incluye un electrodo positivo o cátodo formado por un material activo con el mayor potencial redox (el más utilizado es el cobaltato de litio); un electrodo negativo o ánodo (comúnmente grafito) con el potencial de reducción más bajo, además de un electrolito que es un conductor iónico y permite el desplazamiento de iones entre ambos electrodos, generalmente es una disolución de un ácido, base o una sal en un solvente orgánico (por ejemplo LiPF_6 disuelto en etilencarbonato-dimetilcarbonato, EC-DMC)

embebido en un separador que evita el contacto directo entre los electrodos y un circuito externo que pone en contacto a los electrodos.

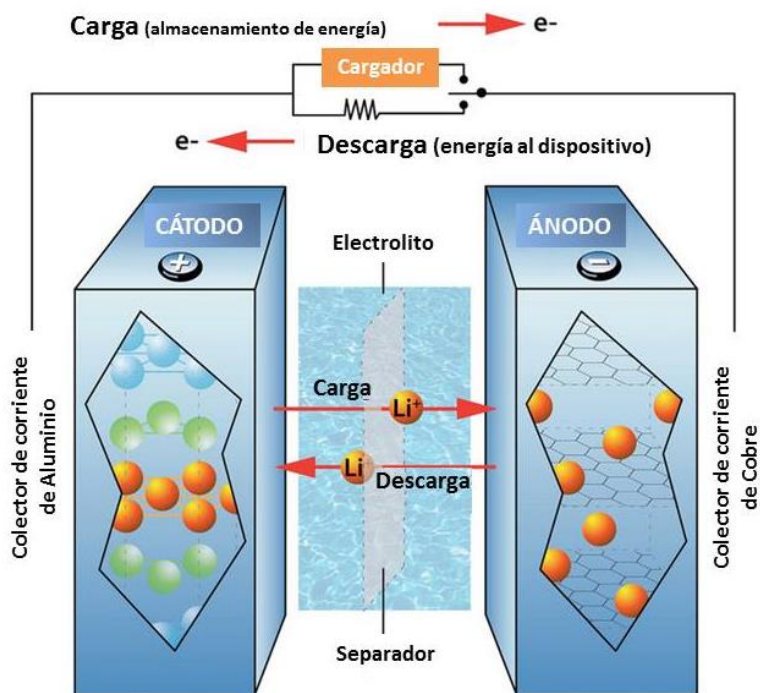


Figura 2. Configuración de una batería de ión litio.

El funcionamiento de la batería, se puede describir mediante los procesos de carga y descarga. Durante el proceso de carga la batería actúa como una celda electrolítica, se suministra energía eléctrica al sistema, de tal manera que el electrodo positivo $LiCoO_2$ se oxida (Co^{3+} a Co^{4+}), los iones Li^+ son desinsertados del cátodo hacia el electrolito y se liberan electrones los cuales se conducen hacia el electrodo negativo de grafito a través del circuito externo. En éste último se produce la reducción del carbón y la inserción del ión litio entre las capas de grafito. Es decir, el producto final es

un electrodo oxidado con estructura delitiada y un electrodo reducido en forma de carburo de litio. Esta reacción es reversible y el voltaje de celda es de 3.7 V.

En el proceso de descarga los iones Li^+ van en sentido contrario y la reacción inversa tiene lugar de manera espontánea, en este caso la batería se comporta como celda galvánica, la batería es la que genera corriente eléctrica. El ánodo formado por carburo de litio se oxida, lo que resulta en la liberación o desintercalación de iones de litio hacia el electrolito y la liberación de electrones los cuales fluyen través del circuito externo hacia el cátodo para reducirlo, (Co^{4+} a Co^{3+}), y para compensar la carga negativa los iones litio se intercalan en el cátodo.

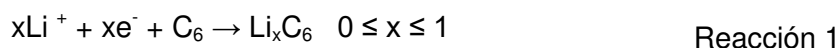
Los términos ánodo y cátodo no pueden ser definidos con precisión en una celda secundaria o recargable puesto que el ánodo se identifica con el electrodo que proporciona electrones al circuito externo, y el cátodo, el electrodo que recibe electrones del circuito externo. De esta manera, dependiendo de si la celda está en descarga o en carga, ambos términos se intercambian. Para evitar confusión, los electrodos en las baterías recargables se identifican simplemente como positivos y negativos, atendiendo al valor de sus respectivos potenciales de electrodo.

1.2.2 Materiales anódicos para baterías ión-litio

El material anódico más ampliamente utilizado en las baterías recargables de ión-litio desde principio de la década de 1990, es el grafito; gracias a su alta conductividad eléctrica y bajo costo. Este material presenta una estructura cristalina laminar formada por capas de grafeno unidas por fuerzas de van der Waals, entre las

cuales se intercalan iones litio obteniéndose una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g para $x = 1$ [3].

El ión litio puede ser insertado y extraído en la estructura fácilmente hasta la estequiometría LiC_6 , dicha reacción de intercalación de litio en el grafito se puede escribir de la siguiente forma (**Reacción 1**):



El proceso de intercalación del litio en el grafito se produce a un potencial menor a 1.0 V frente al par Li^+/Li . A este potencial tan bajo, se puede producir la reducción del electrolito, acompañada de la formación de una película pasivante de electrolito sólido (SEI) sobre la superficie del grafito. Pero el hecho de que la mayoría del litio se intercale en el grafito a potenciales menores a 100 mV frente a Li/Li^+ , hace que el litio, altamente reactivo, pueda depositarse sobre la superficie del grafito, generando serios problemas de seguridad en la batería.

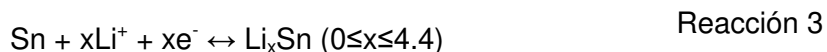
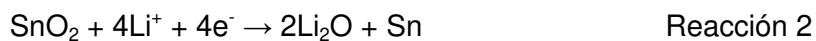
La búsqueda de nuevas alternativas de materiales electródicos negativos se ha derivado de la necesidad de superar las complicaciones asociadas a los electrodos de grafito y de satisfacer la demanda de la próxima generación de baterías ión-litio para aplicaciones de alta energía y potencia como son los vehículos eléctricos (EV) o híbridos (HEV) [6].

El desempeño electroquímico, incluyendo la ciclabilidad, la velocidad de carga y la densidad de energía de las baterías ión litio son afectadas por el tipo de electrodo utilizado. Durante la última década se han reportado una serie de materiales propuestos como electrodo negativo para baterías ion-litio. Los candidatos más prometedores son los óxidos de metales de transición con altas capacidades desde 700 a 1,000 mAh/g. Entre ellos, el dióxido de estaño (SnO_2) es uno de los materiales más estudiados debido a su alta capacidad teórica y su compatibilidad con el ambiente [7]. Por otra parte, el TiO_2 también se considera como uno de los ánodos más estudiados debido a su ciclabilidad, seguridad, alta estabilidad estructural, bajo costo y su compatibilidad con el ambiente [8, 9].

1.2.2.1 Óxido de Estaño (SnO_2)

El SnO_2 , cristaliza con estructura tipo rutilo, en la que los átomos de estaño tienen número de coordinación seis (octahédrica) y los átomos de oxígeno tres (planar). Fue propuesto por primera vez por Y. Idota, M. Mishima, T. Kubota y T. Miyasaka de Fuji Photo Film Corporation [10] y es hasta la fecha uno de los materiales anódicos más estudiados como alternativa al grafito debido a una alta capacidad teórica de 782 mAh/g, casi dos veces la del grafito. Desafortunadamente, el gran volumen de expansión del material (300%) durante los ciclos de carga/descarga resulta en pérdida de la capacidad reversible, lo cual perjudica sus aplicaciones prácticas debido a la baja ciclabilidad. El cambio de volumen conduce a la destrucción o pulverización del electrodo [7] y presenta una baja conductividad electrónica.

En una batería ión litio, donde el SnO_2 funciona como electrodo, el proceso electroquímico es gobernado por dos reacciones: la reacción de Li con SnO_2 inicialmente produce Li_2O y Sn, después ocurre una serie de reacciones de formación de aleación Sn-Li tal como se indica en la Reacción 2 y Reacción 3 [11].



La Reacción 2 es generalmente irreversible, involucra la reducción de SnO_2 a Sn. Junto con este proceso de reducción, la formación de una interfaz de electrolito sólido (SEI) a bajos voltajes, contribuye a la pérdida de la capacidad inicial durante los primeros ciclos de carga-descarga. Mientras que la Reacción 3 es reversible y consiste en la formación de una aleación. Una series de aleaciones Li-Sn (Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 y $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) se forman a potenciales entre 0 V y 0.6 V vs Li/Li^+ [12]. Hasta 4.4 átomos de Li pueden ser almacenados por átomo de Sn ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) generando la máxima capacidad teórica de 782 mAh/g basada en la reacción de aleación [13], lo cual excede la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g). Mediante la formación de una aleación Li_xSn durante la inserción y Sn durante la desinserción (extracción), los iones de litio se insertan y desinsertan entre los electrodos. Este proceso juega un papel dominante en la determinación de la capacidad. Sin embargo, también trae un gran inconveniente para los ánodos con base de SnO_2 . Cuando el Sn cambia al estado completamente litiado, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ se induce un cambio de volumen de más de 200% [14] generando una tensión o estrés mecánico lo cual limita la vida de ciclado del electrodo.

Esto provoca la desintegración o pulverización del material del electrodo y, posteriormente, la pérdida de contacto eléctrico, que finalmente llevan al rápido decaimiento de capacidad y ciclabilidad [12, 15, 16]. Wu y colaboradores, estudiaron la evolución de la estructura interna de una partícula de Sn por microscopía electrónica de transmisión *in situ*. Observaron el agrietamiento de las partículas de Sn a medida de su expansión por la primer litación [17].

Para mitigar los problemas de la expansión o cambio de volumen se han propuesto varias estrategias enfocadas a la mejora de las propiedades físicas y electroquímicas del SnO₂. Una de ellas consiste en la síntesis de nanoestructuras de SnO₂ con diversas morfologías, alta área superficial y alta relación de superficie-volumen, tales como nanotubos [18], nanocajas [19], nanoláminas [20] y/o nanoestructuras porosas. Las diferentes texturas y microestructuras resultantes de cada ruta de síntesis juegan un papel importante en el comportamiento electroquímico del material [21]. En la mayoría de los casos, la capacidad específica y la velocidad del proceso de inserción/desinserción se incrementan cuando los materiales son nanoestructurados. Estas características se explican en términos de una mayor área superficial lo cual favorece la reacción electroquímica en la superficie del electrodo, gracias a la mayor área de contacto con el electrolito, además de que menores longitudes de difusión de los iones y diferente energía de superficie facilita el proceso de inserción/desinserción de los iones litio [22]. Otra de las estrategias incluye la mejora de la conductividad del SnO₂ mediante la incorporación de materiales conductores electrónicos, tales como nanotubos de carbono, grafeno y metales [23]. Se ha descrito en la literatura que la introducción de material carbonoso en los electrodos de SnO₂ puede generar un efecto amortiguador del cambio de volumen

gracias a las características elásticas de los materiales de carbono [24]. Recientemente, se ha propuesto la formación de compósitos como alternativa. Se trata de la combinación del SnO_2 , el cual proporciona alta capacidad específica, con diferentes materiales que presenten alta estabilidad electroquímica. El propósito consiste en estudiar los efectos sinérgicos de ambos materiales en el desempeño electroquímico del electrodo para generar compósitos con una capacidad específica mayor a la del grafito y mayor ciclabilidad que el SnO_2 [25].

1.2.2.2 SnO_2 con carbón amorfo (SnO_2/C)

Los esfuerzos por disminuir el cambio de volumen durante la inserción y extracción de iones Li^+ en el SnO_2 incluyen el estudio, control de morfologías y composición química del material anódico [26]. Otra de las alternativas se basa en la formación de compósitos. De manera paralela a los compósitos de óxidos metálicos, se ha estudiado el compósito con material carbonoso. Específicamente el recubrimiento de carbono sobre el óxido se ha propuesto como alternativa para mejorar su desempeño electroquímico y evitar la pulverización del electrodo (cambios de volumen) [25]. Zhang, et al en el 2008 [27] demostraron que la capa o recubrimiento de carbono juega varios papeles importantes. Actúa como amortiguador del estrés causado por el cambio de volumen durante los ciclos de carga/descarga gracias a su naturaleza elástica, permitiendo una mejor capacidad de retención de carga. Al mismo tiempo incrementa la conductividad eléctrica del compósito. Sin embargo, a pesar de las características benéficas del recubrimiento de carbono, esta estrategia es un compromiso entre la ciclabilidad y la capacidad debido a que el carbono amorfo es escasamente electroactivo y conductor [28].

Según lo concluido por Chen, J.S. et al y Deng en el 2013 y 2015, respectivamente [24, 25]; la capa o recubrimiento de carbono puede mejorar la conductividad de cada unidad así como el contacto eléctrico entre las unidades individuales. El recubrimiento de carbono puede ser formado a partir de compuestos orgánicos incluyendo: glucosa, sucrosa, tolueno, etilenglicol y algunas aminas. Se han reportado tres métodos para la preparación de compósitos $\text{SnO}_2\text{-C}$. El primer método consiste en depositar el SnO_2 sobre un soporte de carbono usando como precursor SnCl_2 , en donde el material de carbono debe ser preparado en una primera etapa. El segundo método consiste en trabajar simultáneamente con los precursores del SnO_2 y carbono. El tercer método involucra la formación de una capa de carbono sobre el SnO_2 previamente sintetizado [24].

Aunque se ha demostrado que el carbono amorfo tiene un efecto aparentemente benéfico en el desempeño del ciclado electroquímico de los compósitos, el contenido de carbono debe ser ajustado con la finalidad de encontrar un balance entre la capacidad y el ciclo de vida del electrodo. Chen, J.S. et al. en el 2009 [29] utilizó glucosa como fuente de carbono para preparar una capa de carbono amorfo sobre nanopartículas de SnO_2 mediante el método hidrotérmico en tres etapas: 1) preparación de SnO_2 , 2) tratamiento con glucosa y 3) tratamiento térmico: 500 °C, N_2 , 4 h. Las mediciones electroquímicas demostraron que el compósito con un 8% en peso de carbono (recubrimiento de 1 nm) exhibió el mejor desempeño en comparación con el SnO_2 pristino o virgen. Dicha respuesta la atribuyen a función de la capa de carbono como amortiguador del cambio de volumen, permitiendo una mejor capacidad de retención de carga. Mientras que al incrementar el contenido de carbono a 22 o 65 %

en peso no se evidenció una mejora significativa en la capacidad de retención de carga durante el ciclado, al contrario redujo la capacidad de almacenamiento de litio [24].

En el 2013 Liu, G.-Y. et al. [26] reportaron la síntesis de SnO_2/C mesoporoso mediante el método de microemulsión a temperatura ambiente (utilizando glucosa) seguido de la calcinación en N_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El compuesto SnO_2/C presenta una capacidad de 571 mAh/g (50 ciclos) a una densidad de corriente de 100 mA/g (4% de C), la cual es dos veces mayor que la de las nanopartículas de SnO_2 (285 mAh/g). La mejora en el rendimiento de intercalación lo atribuyeron al efecto del recubrimiento de carbono: inhibe el crecimiento de las nanopartículas (SnO_2/C 5 nm y SnO_2 15 nm), es decir, se reducen los caminos de difusión del ión Li^+ , sirve como amortiguador físico del cambio de volumen y puede jugar un papel importante en la conductividad ya que el material con carbono (C) presentó menor resistencia a la transferencia de carga.

1.2.2.3 Óxido de Titanio (TiO_2)

Por otra parte, el óxido de titanio, TiO_2 (anatasa), también se considera como uno de los ánodos más estudiados debido a su ciclabilidad, seguridad, alta estabilidad estructural, bajo costo y compatibilidad con el ambiente. Su voltaje de trabajo es 1.5 V vs Li/Li^+ , su cambio en volumen es apenas del 4% durante el proceso de inserción/desinserción de iones litio. A pesar de sus ventajas, hay todavía obstáculos que impiden la aplicación de este material como ánodo para BILs, especialmente la baja conductividad electrónica (10^{-12} a 10^{-7} S/cm) y su baja capacidad práctica (170 mAh/g , c. teórica 330 mAh/g) [8, 9].

Se han descrito diversos estudios de los polimorfos del TiO_2 , como material anódico en una batería ión litio, con características morfológicas o materiales compuestos variados, con carbono y otros óxidos metálicos. Es importante señalar, que sólo unos pocos polimorfos han sido explorados para aplicaciones en baterías ión litio, tales como la anatasa, rutilo, brookita, y la fase bronce (B). *Entre estos, la anatasa (tetragonal) y la fase bronce (monoclínica) son electroquímicamente activos tanto en presentación en bulto (bulk) como nanoestructurado.* En la mayoría de los casos, la capacidad específica y la velocidad del proceso de litación/delitación se incrementan en los materiales nanoestructurados respecto a los materiales en bulto, Tabla 1. Dicho comportamiento en los materiales nanoestructurados se explica en términos de mayor área superficial y cortas distancias de difusión de iones Li^+ lo cual facilita el proceso electroquímico [30].

Tabla 1. Propiedades electroquímicas de varios polimorfos de TiO_2 [30].

Fase	Estructura Cristalina	Densidad	Litación (moles Li^+)	
			Bulk	Nano
Anatasa	Tetragonal	3.79	0.5	0.85
Rutilo	Tetragonal	4.13	0.1	0.75
TiO_2 -B (Bronce)	Monoclínica	3.64	0.85	1.01

Los polimorfos de TiO_2 están formados por unidades octaédricas TiO_6 con diferente arreglo, Figura 3. El TiO_2 fase anatasa es uno de los polimorfos más estables, puede sintetizarse a condiciones de baja temperatura. Está compuesta por dos unidades octaédricas TiO_6 enlazadas a dos unidades octaédricas TiO_6 mediante las aristas, de modo que se forman cadenas dobles. La difusión del Li^+ en un marco anatasa se produce a lo largo del camino que conecta los sitios intersticiales octaédricos, su coeficiente de difusión (D_{Li}) se encuentra en un intervalo entre 1×10^{-17}

y $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el proceso de inserción/desinserción de iones litio. La inserción de litio en la anatasa ocurre a potenciales $\sim 1.75 \text{ V vs. Li}$ [31].

De todos los polimorfos, la fase bronce (B) es la que presenta mayor capacidad gracias a su menor densidad, lo que involucra una inserción de iones litio mayor en comparación al rutilo y anatasa [30]. La inserción de litio en la fase bronce del TiO_2 ocurre a un potencial menor $\sim 1.55 \text{ V vs. Li}$, en comparación con la fase anatasa; lo cual incrementa la densidad de energía total de la batería. El TiO_2 -(B) es una fase metaestable del dióxido de titanio con estructura cristalina monoclinica, tiene una estructura más abierta en comparación con la anatasa, con canales de libre acceso para el transporte de iones Li^+ perpendicular a la cara (010), lo que permite un fácil transporte de Li^+ (principalmente dirección \vec{b} , además de \vec{c}) [32]. Está compuesta por unidades octaédricas TiO_6 enlazadas mediante aristas y esquinas, lo cual forma una estructura tridimensional [31]. Su coeficiente de difusión es $D_{\text{Li}} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, ligeramente mayor al de la anatasa [33].

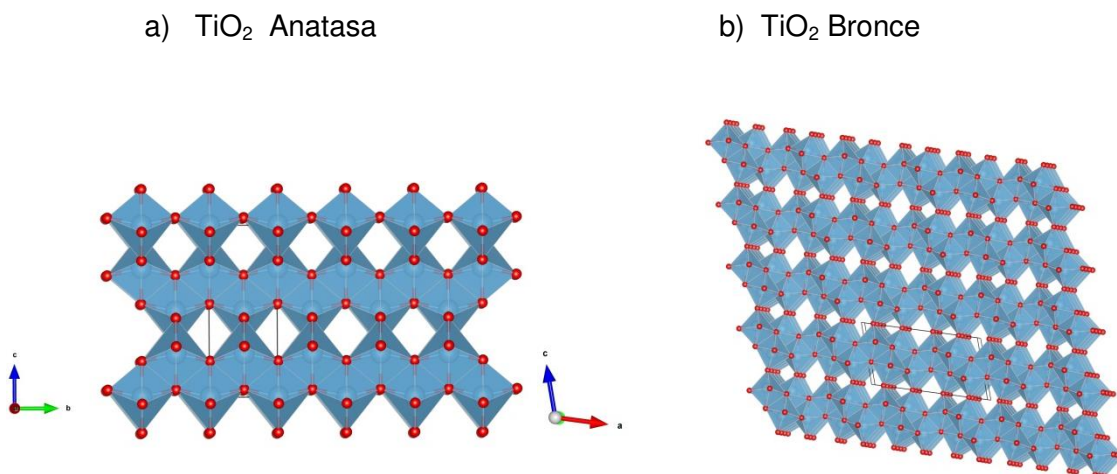
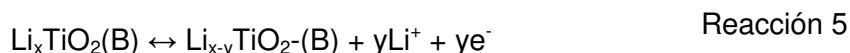
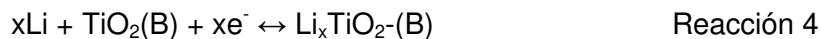


Figura 3. Estructuras cristalinas de polimorfos TiO_2 : a) anatasa y b) fase bronce [30, 31].

Inicialmente se produce la inserción de iones litio en la estructura del TiO_2 (B) (Reacción 4) en ciclos consecutivos la reacción es reversible tal como se indica en la Reacción 5, Armstrong, et al reportaron una capacidad específica de 305 mAh/g para el TiO_2 (B) [34].



1.2.2.4 Compósito $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Otra de las estrategias para mejorar el comportamiento electroquímico del SnO_2 consiste en la preparación de compósitos de este material y óxidos metálicos electroquímicamente activos con excelente desempeño electroquímico debido a los efectos sinérgicos entre sus componentes [35, 36]. Compósitos y/o nanoestructuras de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ han sido propuestas con el objetivo de superar las desventajas de ambos materiales y mejorar el rendimiento del electrodo [37]. El uso de materiales compuestos podría ayudar a mejorar la capacidad de almacenamiento de energía y la ciclabilidad del SnO_2 . Debido a las funciones de amortiguación y apoyo mecánico del TiO_2 durante los ciclos de carga/descarga [22] con el objetivo de minimizar la tensión mecánica en el electrodo (SnO_2) causado por la expansión del volumen.

Hasta la fecha, varias estructuras unidimensionales de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, tales como nanobarras, nanoalambres y nanotubos han sido preparados por diversos métodos de

síntesis los cuales incluyen deposición química de vapor (CVD), síntesis hidrotermal, deposición atómica (ALD), entre otros [32]. A continuación se exponen los reportes del compuesto $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y su evaluación como electrodo en baterías ión litio en función del método de preparación, arquitectura, fase obtenida, capacidad específica y las propiedades electroquímicas del material.

Los compósitos $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ se han preparado principalmente por el método hidrotermal, los materiales generados se pueden dividir en dos categorías en base a la estructura o arquitectura del material.

El uso de arquitecturas tipo núcleo-coraza, es una de las estrategias más efectivas para mejorar la capacidad de almacenamiento de Li^+ y ciclabilidad del SnO_2 por efecto del soporte mecánico o de amortiguación durante los ciclos de carga/descarga. En la primera categoría $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ utilizan al SnO_2 como núcleo y al TiO_2 como coraza. Este último tiene la finalidad de mantener la estabilidad mecánica del electrodo durante el ciclado, o soportar el volumen de expansión.

Tian Q., et al. [7] en el 2014 describieron la obtención de nanoalambres huecos de TiO_2 (anatasa) con nanopartículas de SnO_2 (rutilo) encapsuladas, vía el método solvotermal y posterior calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h en atmósfera de aire. Esta arquitectura posee un espacio vacío entre la coraza de TiO_2 y las nanopartículas de SnO_2 , lo cual no solo alivia la pulverización, el drástico cambio de volumen del SnO_2 y mantiene la integridad estructural, sino también contribuye a la capacidad total del material compuesto. El material con una proporción en peso (%) $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ de 62-38

exhibió un buen rendimiento de almacenamiento de litio y excelente ciclabilidad: capacidades de descarga 445 mAh/g (a 800 mA/g) después de 500 ciclos.

Una estructura jerárquica a la que llamaron yema-coraza $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ fue preparada por Ma, D. et al. [6] en el 2015 mediante el método hidrotermal y posterior calcinación a 600 °C por 2 h. Se trata de una esfera hueca de TiO_2 (anatasa) con yema de SnO_2 (rutilo) de 600 nm de diámetro. Dicha estructura liberó una capacidad de 520 mAh/g (a una densidad de 100 mA/g) después de 100 ciclos con una capacidad de retención del 63 %. El excelente rendimiento electroquímico lo atribuyeron a la estructura jerárquica resultante: la coraza TiO_2 , el encapsulamiento de espacio intermedio y la yema de SnO_2 . Propusieron que el espacio intermedio yema-coraza puede acomodar la expansión de volumen del SnO_2 durante los diferentes ciclos. La coraza TiO_2 mantiene su integridad estructural aliviando el estrés inducido por la expansión volumen, previniendo la pulverización y el colapso del SnO_2 (yema), a la vez que contribuye a la capacidad total del electrodo.

No obstante, se ha sugerido que el diseño de nanofibras o nanotubos donde el TiO_2 encapsula al SnO_2 pueda bloquear o retardar el acceso de iones Li^+ al SnO_2 , el cual es la principal fuente de capacidad del compósito. Con el fin de lograr mayor contacto entre el SnO_2 y el electrolito para facilitar el acceso de los iones litio al electrodo Yang, Z. et al. [32] en el 2011 prepararon nanoalambres híbridos formados de un núcleo de TiO_2 -B en forma de nanoalambres con una coraza de SnO_2 . El material se preparó por método hidrotermal (TiO_2 anatasa, NaOH 15 M, 150 °C, 72 h) seguido de un tratamiento térmico a 400 °C por 4 h y de la reacción en fase líquida con $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y urea. El compósito entregó una capacidad reversible de 463 mAh/g a 30

mA/g después de 50 ciclos. El comportamiento electroquímico del electrodo $\text{TiO}_2\text{-B@SnO}_2$ lo atribuyeron a diversos factores: primero, la estructura, el núcleo de $\text{TiO}_2\text{-B}$ dentro de una coraza porosa de nanocristales de SnO_2 , la cual favorece la difusión de iones de litio durante los ciclos de carga-descarga, debido a que el núcleo, $\text{TiO}_2\text{-B}$, presenta un canal abierto y continuo a lo largo de su eje. En segundo lugar, la porosidad de las partículas de SnO_2 con gran área superficial cual asegura el contacto electrodo-electrolito, con ello se contribuye a mejorar la capacidad de almacenamiento de litio. Adicionalmente, el núcleo $\text{TiO}_2\text{-B}$, en cierta medida, actúa como un soporte mecánico del SnO_2 . Por último, los mesoporos también contribuyen a mejorar el rendimiento electroquímico del electrodo, posiblemente facilitan la difusión de electrolito o de iones de litio durante los procesos de carga/descarga.

En un trabajo similar al de Yang, Z. et al. [32], en el 2014 Zhang, D.A. et al [38] obtuvieron nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-B}$ (100-200 nm) recubiertos con nanopartículas de SnO_2 (4 nm) vía método hidrotermal. En este reporte confirman que la estabilidad estructural del $\text{TiO}_2\text{-B}$ permite acomodar el cambio de volumen del SnO_2 durante el proceso de carga/descarga lo cual le confiere al material mayor ciclabilidad, mientras que el SnO_2 proporciona una mayor capacidad. Además, el tamaño nanométrico proporciona mayor área superficial de contacto entre el ánodo y el electrolito lo cual facilita la inserción/extracción de los iones litio. Mientras que el espacio entre las nanopartículas de SnO_2 facilita el acomodo de la expansión de volumen. La capacidad de retención del material fue de 790 mAh/g después de 30 ciclos.

Otra de las características deseables en un electrodo es la porosidad. La presencia de mesoporos en los materiales anódicos, resulta una característica benéfica

en términos de alta velocidad de carga/descarga debido a la rápida difusión de iones de litio dentro de las paredes de los poros de tamaño nanométrico y el fácil transporte de electrolitos a través de los mesoporos. Además, que se facilita la acumulación de carga debido a una mayor área superficial [39].

Según el informe de Sun, H. et al en el 2014 [40], la capacidad de esferas de óxidos metálicos con estructura mesoporosa puede ser mejorada a altas densidades de corriente. Los materiales activos bien impregnados por el electrolito permitirán mejorar la conductividad eléctrica, iónica y aumentar la inserción de iones Li^+ . En esta dirección, esferas mesoporosas de TiO_2 (anatasa) de 350 nm con nanopartículas de SnO_2 atrapadas (TS) fueron reportadas por Liu, S. et al. [41] en el 2015. El material fue preparado en dos etapas: 1) esferas de TiO_2 por métodos sol-gel y solvotérmico, 2) adición del precursor del SnO_2 y posterior calcinación a 500 °C. El rendimiento electroquímico de las esferas de TiO_2 mejoró significativamente por el contenido de SnO_2 . Las esferas TS con 24.12 % de SnO_2 , 96.2 m^2/g área superficial y mesoporos de ~5.8 nm presentaron una capacidad de descarga de 436.5 mAh/g después de 850 ciclos a una tasa de carga-descarga 1C (170 mA/g). Las propiedades de almacenamiento las atribuyeron a tres factores: 1) los poros nanométricos maximizan el contacto del electrodo y facilitan el transporte del ión litio, 2) el transporte de Li^+ se mejora gracias al tamaño de partícula (10 nm), 3) la estructura mesoporosa del TiO_2 acomoda el cambio de volumen de SnO_2 (los mesoporos proporcionan espacio vacío para la expansión de volumen) y el SnO_2 la capacidad de carga.

En el 2015 Wu, H.Y. et al. [22] lograron obtener un compuesto de nanohojas de TiO_2 -B (bronce) con nanopartículas SnO_2 (rutilo) depositadas. Preparado por el método

hidrotermal (TiO_2 comercial, NaOH 6M, $180\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h) seguido del depósito por baño químico de nanopartículas de SnO_2 . El material con una relación Sn/Ti de 0.273:1 mostró una capacidad reversible promedio de 650 mAh/g después de 50 ciclos a una tasa de carga/descarga de 0.1 C con una capacidad de retención del 91.9 %.

La Tabla 2 resume los diversos reportes del compuesto $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ como electrodo en baterías ion litio. Se presentan los diversos materiales sintetizados en función de su morfología y capacidad reversible, las cuales están fuertemente influenciadas por el método y las condiciones de síntesis. Es importante señalar que los materiales con mayor capacidad de carga corresponden a los compósitos donde el óxido de titanio se encuentra en fase bronce ($\text{TiO}_2\text{-B}$) y sirve como estructura soporte del SnO_2 . Además, el método de síntesis juega un papel clave en la obtención de materiales con propiedades físicas, químicas y morfológicas que optimicen el proceso electroquímico y resulten en una capacidad de carga cercana a la capacidad teórica.

Tabla 2. Estudios del compuesto de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ como electrodo en baterías ión litio.

Material	Capacidad después de 30 ciclos (mAh/g)	Año de publicación
Nanoalambres TiO_2 -B recubiertos con SnO_2	790	2014 [38]
Nanopartículas SnO_2 sobre nanohojas de $\text{TiO}_2(\text{B})$	689	2015 [22]
$\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$ Nanoesferas: yema SnO_2 con coraza hueca de TiO_2	520	2015 [6]
Nanoalambres de $\text{TiO}_2(\text{B})$ recubiertos de SnO_2	463	2011 [32]
Nanoalambres huecos de TiO_2 con nanopartículas SnO_2 encapsuladas	445	2014 [7]
Esferas mesoporosas de TiO_2 con partículas de SnO_2 atrapadas	436.5	2015 [41]

1.3 Justificación

Aunque las baterías recargables han ganado un importante valor comercial, aún enfrentan problemas como la densidad de almacenamiento de energía, ciclo de vida y seguridad. La investigación en el campo de las baterías ión litio está centrada en el desarrollo de sistemas con densidad de potencia y energía cada vez mayores y vidas más largas; con el objetivo del uso de baterías ión litio como fuente de energía para vehículos híbridos (HEV) o totalmente eléctricos (EV) [42]. Con este propósito diversos grupos de investigación a nivel mundial han invertido un gran esfuerzo en los últimos años por mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales ya utilizados y/o desarrollar nuevos materiales para electrodos positivos (óxidos, fosfatos), negativos (diferentes tipos de carbones, aleaciones), separadores y electrolitos (líquido iónico, electrolitos poliméricos, sólidos inorgánicos).

En la búsqueda de nuevos materiales anódicos, algunos materiales han emergido como alternativa de sustitución del actual ánodo, el grafito. Sin embargo, las alternativas hasta ahora propuestas no han resultado satisfactorias, los esfuerzos continúan enfocados en la innovación del ánodo, altos rendimientos en términos de energía, potencia, costo, confiabilidad, tiempo de vida y seguridad.

Con base al estado del arte, es evidente que hay un amplio camino por recorrer en la investigación y desarrollo de materiales anódicos para baterías de ión-litio. La posibilidad de combinar métodos de síntesis permite la generación de materiales con propiedades electroquímicas prometedoras.

En este trabajo, se propone la preparación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ mediante el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) asistido por hidrotermal, y su evaluación como ánodo en baterías de ión-litio. Resulta relevante realizar este estudio dado que además de que no existen reportes en la literatura de la combinación de estos métodos para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, el método de reacción en microemulsión ofrece una serie de ventajas entre las que destacan el control de tamaño de partícula, composición, morfología y propiedades texturales. Por otro lado, el método hidrotermal tiene la bondad de preparar fases metaestables, como es el caso de la fase bronce.

1.4 Hipótesis

El compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ obtenido por el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) asistido por hidrotermal presenta las características necesarias en términos de capacidad y ciclabilidad (ej. cap. práctica ≥ 60 % cap. teórica, 30 ciclos) para ser aplicado como material anódico en una batería ion litio.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Preparar y caracterizar el nanocompuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ mediante el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) asistida por hidrotermal y evaluar su desempeño (propiedades eléctricas y electroquímicas) como ánodo en baterías ión litio.

1.5.2 Objetivos Específicos

1.5.2.1 Síntesis $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$

1. Sintetizar $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y SnO_2 mediante el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) asistido por hidrotermal.
2. Sintetizar el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ mediante el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) asistido por hidrotermal variando la relación Ti/Sn (%en peso): una 50/50 y una rica en Ti (70/30).

1.5.2.2 Caracterización

3. Definir la composición química y estructura cristalina de los materiales sintetizados mediante Difracción de Rayos X de polvos (pXRD) y por HRTEM -difracción de electrones de área selecta (SAED).
4. Caracterizar la morfología, tamaño y composición mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (SEM y TEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS).
5. Determinar la relación Sn/Ti mediante análisis por Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma (ICP-EOS) y el contenido de carbono mediante análisis elemental (CHONS).
6. Determinar las propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro mediante adsorción-desorción de nitrógeno.
7. Preparación de los electrodos de los materiales sintetizados y el ensamblado de las baterías tipo botón.
8. Evaluar y estudiar el comportamiento de los materiales como ánodos en baterías ión litio en función de: capacidad reversible, ciclabilidad y mediante pruebas galvanostáticas de carga/descarga.

1.5.3 Metas

- Comunicar los resultados de esta investigación en al menos 1 artículo científico en revista indexada.
- Presentar los resultados de esta investigación en alguno de los siguientes congresos nacionales e internacionales: International Meeting on Lithium Batteries, International Materials Research Congress, ECS Meeting.
- Obtener el Grado Doctoral.
- Realizar colaboración con grupo de investigación nacional o internacional con amplia experiencia en pruebas electroquímicas de baterías ión litio.

CAPÍTULO 2

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para alcanzar el objetivo, se planteó una metodología experimental en tres etapas principales:

1. Síntesis de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, SnO_2 y del compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$
2. Caracterización de los materiales
3. Evaluación del desempeño de los materiales en un batería ion litio

2.1 Reactivos y materiales

A continuación se enlistan los reactivos químicos y el material utilizados para la síntesis por microemulsión de los nanomateriales simples ($\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y SnO_2) y el compuesto ($\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$), así como aquellos empleados durante la evaluación como ánodos en baterías ión-litio. Se utilizó también como precursor de TiO_2 , anatasa comercial de Sigma Aldrich (óxido de titanio (IV), <25 nm).

2.1.1 Síntesis de nanomateriales por microemulsión

Aceite: Isooctano C_8H_{18} , CHROMASOLV Plus para HPLC (>99.5 %) Sigma-Aldrich.

Surfactante: SynperonicTM 91/5 $\text{C}_{19}\text{O}_6\text{H}_{40}$ CRODA. HLB: 11.6, punto de enturbiamiento: 36 °C.

Agua: H_2O desionizada, conductividad eléctrica de $1.6 \mu\text{Scm}^{-1}$, resistividad 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$

Precusores organometálicos tipo 2-etilhexanoato: 2-etilhexanoato de Titanio (IV) (2EH-Ti (IV); $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{Ti}$, 97 %) de Alfa Aesar, 2-etilhexanoato de estaño (II) (2EH-Sn; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$, 92.5-100%) de Sigma-Adrich.

Solventes: Isopropanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, grado reactivo analítico ACS (BDHR VWR chemicals).

Acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, grado reactivo analítico ACS (BDH VWR analytical). Cloroformo CHCl_3 , grado reactivo analítico ACS (Fisher Scientific).

Agentes precipitantes: hidróxido de amonio NH_4OH (solución al 28.0-30.0 %) de Sigma-Aldrich.

Material de vidrio: Frascos de vidrio con tapa (volumen en función de la cantidad de microemulsión a preparar: 50, 100 y 1000 mL), cristalizadores (empleado como baño de agua), y pipetas Pasteur.

Equipo de laboratorio: balanza de precisión Adventur Pro AV3102 (OHAUS), balanza

analítica Pioneer PA214 (OHAUS), parrilla de agitación y calentamiento con sensor externo de temperatura (Corning), pHmetro ORION (Thermo Scientific), agitador Vortex STD con control de velocidad (Fisher Scientific), centrifuga refrigerada modelo 5810-R (Eppendorf) y termostato de inmersión digital (model 7306 PolyScience).

2.1.2 Evaluación como ánodos en baterías ión litio

Reactivos: Carbón Super P (99%) de Alfa Aesar, el litio metálico (Li^0) de Sigma Aldrich y el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6 , 1 M) de MTI Corporation, Polytetrafluoroethylene preparation (60 wt% dispersión en agua).

2.2 Métodos de síntesis

Los materiales con el fin de ser considerados candidatos adecuados para ser usados en las baterías ión-litio, deben cumplir con los requisitos de capacidad reversible, buena conductividad iónica y eléctrica, largo ciclo de vida o ciclabilidad, alta difusión de litio en el material activo, además de bajo costo y eco-compatibilidad [43]. El desempeño electroquímico de un electrodo de baterías ión litio depende de diversos factores tales como: área superficial, porosidad, conductividad iónica, composición química, morfología, entre otros. Por tal motivo, el desarrollo de rutas de síntesis resulta ser crucial para la obtención de materiales con características adecuadas en términos de capacidad y ciclabilidad.

Los estudios reportados en la literatura se han enfocado en la obtención del compuesto $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ principalmente por los métodos: hidrotermal, ALD y electrospeñing, menos recurrente han sido los métodos solvotérmico y sol-gel. En la búsqueda del estado del arte, no se encontraron reportes (hasta el momento) sobre la obtención del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ por el método de reacción en microemulsión-asistida por hidrotermal, es nuestro interés el abordar esta metodología novedosa de síntesis con la finalidad de estudiar las propiedades electroquímicas del material derivado de esta ruta y su evaluarlo como ánodo en una batería ión litio [44].

El interés por explorar el método de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal, surge gracias a las características fisicoquímicas de los materiales obtenidos de manera individual mediante cada uno de los métodos. A continuación se describen los fundamentos de cada uno de éstos métodos de síntesis.

2.2.1 Método de reacción en microemulsión

Una microemulsión es una dispersión coloidal termodinámicamente estable en la cual dos líquidos inmiscibles de distinta polaridad (comúnmente agua y aceite) coexisten en una fase debido a una monocapa interfacial de moléculas de surfactante con propiedades hidrofílicas-líofílicas balanceadas [45]. El tamaño característico de las microemulsiones se encuentra en el rango de 2 a 50 nm. Un término más apropiado, el cual también es utilizado para referirse a estos sistemas, es el de “micelas hinchadas”.

La formación de estos sistemas depende principalmente de la relación aceite, agua y del balance hidrofílico-lipofílico del surfactante. Las microemulsiones pueden existir en tres tipos de estructuras:

- Microemulsiones aceite-en-agua (o/w): consisten en gotas de aceite de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en agua.
- Microemulsiones agua-en-aceite (w/o): consisten en gotas de agua de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en aceite.
- Microemulsiones bicontinuas: consisten en dominios continuos de agua y aceite similar a los canales interconectados de una esponja.

El método de reacción en microemulsión ofrece una serie de ventajas con respecto al resto de los métodos de síntesis (co-precipitación, sol-gel, evaporación láser, etc.), principalmente por el uso de equipo sencillo y la posibilidad de preparar una gran variedad de materiales con un alto control de tamaño de partícula y composición. Ofrece la ventaja de sintetizar nanopartículas con estructura cristalina y gran área superficial en condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente. Además, desde el punto de vista práctico y ambiental, el uso de microemulsiones aceite-en-agua (O/W) presenta otra gran ventaja, debido a que la fase en mayor proporción es agua y no un solvente orgánico. Por este método se han obtenido materiales con excelentes propiedades catalíticas, magnéticas, luminiscentes, ópticas y buena estabilidad térmica [46].

El método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W), consiste en el uso de precursores organometálicos disueltos a escala nanométrica en gotas de aceite, estabilizadas por una monocapa de tensoactivo (surfactante) hidrofílico en una fase acuosa mayoritaria (Figura 4). Las reacciones son llevadas a cabo a la temperatura apropiada para la formación de la microemulsión, usualmente entre 20-40°C, y al añadir una base (hidróxido de amonio, NaOH, etc.) o un agente reductor (NaBH_4) se logra la formación de nanopartículas sin la necesidad de altas temperaturas. Los agentes precipitantes, que son usualmente solubles en agua, pueden añadirse directamente o pueden agregarse como soluciones acuosas, esto sin comprometer la estabilidad de la microemulsión y el tamaño de gota [46-48].

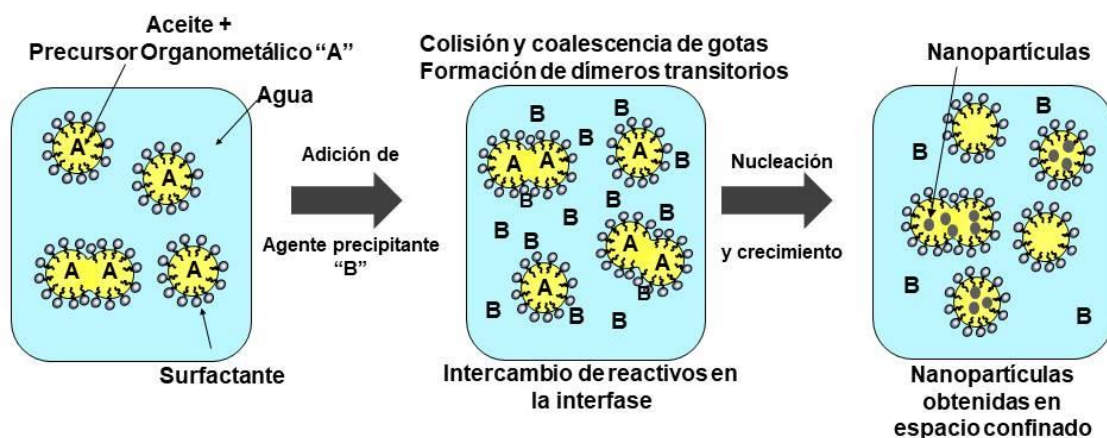


Figura 4. Representación esquemática de formación de nanopartículas por el método de reacción de microemulsiones tipo aceite-en-agua (O/W) [46, 48, 49].

Los materiales obtenidos por este método presentan tamaño de partícula nanométrico, distribución de tamaño uniforme, así como gran área superficial y mesoporos. Los materiales preparados por esta vía han sido probados principalmente como catalizadores, los cuales han exhibido mejoras en su desempeño gracias a sus propiedades texturales (área superficial y mesoporos) [49-51]. El tamaño de partícula y

el área superficial afectan el desempeño de un material como electrodo en términos de la cinética de reacción. Materiales con tamaño de partícula menor y áreas superficiales mayores favorecen el contacto electrodo-electrolito y ofrecen una menor longitud de ruta para la difusión de iones Li^+ y la transferencia de electrones. Las partículas pequeñas pueden soportar de manera eficaz los cambios estructurales que puedan ocurrir durante el ciclado [39, 40]. Debido a las características de los nanomateriales obtenidos por éste método, se vislumbra un buen potencial para su aplicación como ánodos de baterías ión litio.

En el 2012, Sánchez-Domínguez, et al., [46] publicaron una reseña sobre la síntesis de nanopartículas metálicas (Pt, Pd, Rh, Ag), óxidos metálicos (CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3), óxidos metálicos mixtos y dopados, fluoruros, fosfatos, y cromatos a partir del método de reacción de microemulsión aceite-en-agua (o/w). En esta investigación se realiza una comparación entre los métodos de microemulsión agua-en-aceite y aceite-en-agua (o/w); presentando ventajas económicas, ambientales y en el proceso de síntesis, el método de microemulsión aceite-en-agua sobre el de agua-en-aceite. Las nanopartículas obtenidas por este método poseen alta cristalinidad, tamaño de partícula pequeño y alta área superficial ($200\text{-}380\text{ m}^2/\text{g}$), que además se puede controlar, comparándolos con otros métodos como el hidrotérmico, sol-gel, solvotérmico y algunos otros más [52]. Estos materiales mostraron una buena actividad en la oxidación de CO a baja la temperatura. Este estudio demostró la viabilidad de este método para la preparación de catalizadores altamente activos.

Existen algunos reportes de la síntesis de SnO_2 por microemulsión tipo agua en aceite. En el 2004, Chen, et al. [53] reportaron la *síntesis de nanopartículas de SnO_2*

por el método en microemulsión indirecta agua-en-aceite (w/o) asistido por un proceso hidrotermal, obteniendo nanopartículas de alta área específica, tamaño de partícula pequeño; siendo estas de 3 nm y elevada cristalinidad. Este compuesto se sintetizó por su potencial aplicación en sensores de gases. Recientemente en 2014, Zamand, *et al.* [54] obtuvieron nanopartículas de SnO_2 por el método de microemulsión inversa (agua-en-aceite), teniendo como objetivo el control del tamaño de las partículas; variando la relación agua-tensioactivo. Esta investigación concluyó que a menor relación agua-tensioactivo, el tamaño promedio de las nanopartículas es menor.

En relación al TiO_2 , cabe destacar que este material fue sintetizado por el método de reacción en microemulsión directa (O/W) y fue evaluado como catalizador para la oxidación de CO, resultando ser un catalizador muy activo en comparación con CeO_2 , óxido mixto de Ce/Zr, y ZrO_2 . El TiO_2 se sintetizó obteniendo solamente la fase anatasa en tamaños menores a 20 nm al calcar a 400 °C, [47]. Lo anterior fue reportado por Sanchez-Dominguez, M., *et al.*, en el 2010. Adicionalmente, en 2015 se reportó la síntesis por microemulsión O/W de TiO_2 dopado con Zn y su uso en la fotodegradación de fenol usando una lámpara de baja potencia. Las nanopartículas obtenidas presentan un tamaño menor a 20 nm con estructura anatasa las cuales fueron calcinadas a 400 °C [48].

2.2.2 Método hidrotermal

El término hidrotermal usualmente se refiere a cualquier reacción en la presencia de solventes acuosos o mineralizantes bajo condiciones de presión y temperatura, generalmente por encima de 100 °C y 1 bar. Este método se utiliza para

la preparación de materiales a partir de una disolución, mediante el control adecuado de temperatura, presión y composición química. La reacción comienza colocando los precursores en forma de solución heterogénea (en algunos casos homogénea) en un recipiente cerrado, el cual es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica [55].

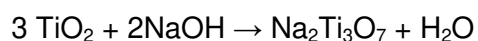
Regularmente la síntesis hidrotermal se realiza a presión autógena, es decir, a la presión de vapor saturado de la mezcla de reacción a determinada temperatura y composición. Esta presión está dada por la naturaleza de las especies volátiles generadas durante el proceso, por la temperatura y por el grado de llenado del reactor [56, 57]. Las reacciones hidrotérmicas se llevan a cabo en autoclaves (bombas hidrotermales), las cuales sirven para proteger los recintos de reacción de las extremas condiciones de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. Los mineralizadores pueden ser tanto básicos (carbonatos, hidróxidos,...) como ácidos (nitrato, clorhídrico, sales amoniacas,...) oxidantes o reductores, agentes complejantes, etc. para potenciar la capacidad de disolución del solvente en una u otra dirección.

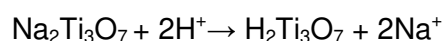
Comparado con otros métodos de síntesis (sol gel, coprecipitación, etc), el método hidrotermal produce materiales de alta pureza, en algunos casos cristalinos, con control de morfología, polimorfos de baja temperatura, monocristales, etc. [58].

Estos factores han incrementado el interés por utilizar este método de síntesis [59]. Además, la síntesis hidrotermal ha demostrado ser un método adecuado para la producción de materiales tanto en pequeñas cantidades como a grandes escalas, con costos accesibles y rutas de fácil obtención.

La preparación de la fase bronce, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, se reportó por primera vez en 1980 por Marchand, R. *et al.*, mediante reacción en estado sólido entre K_2CO_3 y TiO_2 (anatasa) para formar $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, posteriormente con intercambio iónico de K^+ por H^+ para formar $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seguido de un tratamiento térmico (deshidratación) a 500 °C. La fase bronce se transforma en anatasa a 550 °C a presión atmosférica, aunque también se han reportado temperaturas de transición menores [60]. En 1998 Kasuga, T. *et al.*, propuso la síntesis vía hidrotermal de estructuras unidimensionales de TiO_2 anatasa [59]. Posteriormente, Armstrong, A.R. *et al.* en el 2004, adaptaron este método para la preparación de nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ por reacción de TiO_2 y NaOH vía hidrotermal [34, 61]. La preparación involucra la dispersión de TiO_2 en una solución básica (NaOH), dicha suspensión se coloca en una autoclave bajo temperatura durante determinadas horas. Se ha sugerido que los enlaces Ti-O-Ti se rompen al reaccionar con la solución alcalina para generar nuevas unidades octaédricas. Las unidades TiO_6 interaccionan para formar una estructura laminar de titanato de sodio, $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, como se describe en la Reacción 6 [62, 63]. El titanato de sodio (intermediario) se somete a un intercambio iónico con ácido, Reacción 7. En una posterior etapa el material es sometido a tratamiento térmico para obtener la fase $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, Reacción 8 [64].



Reacción 6



Reacción 7



Reacción 8

Existen diversos reportes en la literatura sobre la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, utilizan TiO_2 anatasa en una solución NaOH 10-15 mol/L y un tratamiento hidrotérmico a 150-180 °C durante 12- 72 h. El producto es lavado con HCl 0.05 mol/L y calcinado a 400 °C por 4 h en aire [65]. La microestructura o morfología de los materiales obtenidos consiste en nanohojas, nanotubos o nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ dependiendo de la temperatura, el tiempo de tratamiento y la concentración de la solución alcalina [66]. A una menor temperatura se promueve la formación de nanohojas las cuales se enrollan para formar los nanotubos, mientras que a una temperatura mayor las nanohojas se dividen para formar nanoalambres.

2.3 Metodología Experimental

2.3.1 Síntesis de precursor TiO_2 amorfo- por reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)

En una primera etapa, se preparó el TiO_2 amorfo que se utiliza como uno de los precursores de la fase bronce, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$. La microemulsión de Ti (O/W, aceite-en-agua) se formuló con una composición porcentual 24-19-57, fase oleosa-surfactante-agua. La fase oleosa se preparó partiendo del precursor organometálico 2-etilhexanoato de

titanio (IV) (7.06 % Ti) y de isooctano. La fase oleosa contuvo 1% Ti. Una vez preparada, se le añadió el surfactante Synperonic 91/5 y el agua desionizada, en las cantidades adecuadas para mantener la composición porcentual mencionada. La mezcla de los componentes fase oleosa-surfactante-agua se homogenizó con ayuda de un vórtex. Se colocó la mezcla de reacción en un baño con una temperatura controlada 27 °C, bajo agitación constante; hasta la obtención de una solución homogénea, fluida, transparente- traslúcida. Posteriormente se añadió el agente precipitante (hidróxido de amonio al 25 %) bajo agitación constante hasta alcanzar un pH≈11. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y temperatura constante durante 24 h, en la Figura 5 se presenta un esquema general de la síntesis.

Finalizada la reacción, la microemulsión se desestabilizó agregando isopropanol en relación 1:1. El producto se separó por sedimentación y posteriormente se centrifugó. Para eliminar los residuos orgánicos, el material se sometió a una serie de lavados con isopropanol (3), cloroformo (2), isopropanol (3) y agua deionizada (3). El sólido se secó a 65 °C por 12-15 h. Este producto se identificó como TiO₂ amorfo ME.

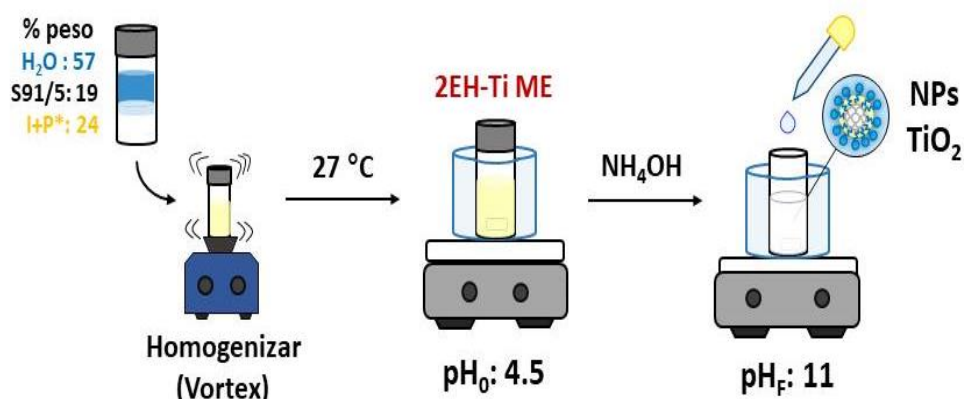


Figura 5. Esquema general de síntesis por reacción en microemulsión para la obtención de TiO_2 .

2.3.2 Síntesis hidrotermal de TiO_2 -(B)

Con la finalidad de lograr la obtención de la fase bronce, TiO_2 -(B) como una primera etapa de la preparación del compósito TiO_2 -(B)/ SnO_2 , se plantearon dos metodologías a evaluar: método directo y método indirecto. La diferencia de éstas radica en el tipo de precursor utilizado. Para el método directo se utilizó una microemulsión O/W de Ti (2EH-Ti (IV)) (líquido) y la síntesis se efectuó en una sola etapa. En el caso del método indirecto, se utilizó como precursor anatasa comercial y TiO_2 amorfo (previamente obtenido por reacción en microemulsión O/W), ambos en presentación en polvo.

2.3.2.1 Método directo

Con la finalidad de preparar el TiO_2 -(B) de manera directa, es decir, en una sola etapa, se preparó una microemulsión O/W de Ti (2EH-Ti (IV)) y se añadió una solución

alcalina NaOH 10 M o NaOH en pellets y se evaluaron tres relaciones molares tal como se indica en la Tabla 3. Los productos fueron identificados de acuerdo a la fase cristalina obtenida ((A)=anatasa, (B)= bronce), tipo de precursor de titanio (ME=microemulsión) y la relación molar NaOH/TiO₂: TiO₂-(A)-ME30, TiO₂-(B)-ME238 y TiO₂-(A)-ME380 (preparados a partir de una microemulsión O/W 2EH-Ti (IV), NaOH/TiO₂ 30/1, 238/1 y 380/1, respectivamente).

Tabla 3. Experimentos para la obtención de TiO₂-(B): método directo.

Experimento	Precursor	[NaOH]	Relación Molar NaOH/TiO ₂
TiO ₂ -(A)-ME30	ME Ti	10 M	30/1
TiO ₂ -(B)-ME238	ME Ti	Pellet	238/1
TiO ₂ -(A)-ME380	ME Ti	Pellet	380/1

2.3.2.2 Método indirecto

2.3.2.2.1 Pruebas exploratorias

Para estos experimentos se utilizó como reactivo precursor, anatasa comercial de Sigma Aldrich (óxido de titanio (IV), <25 nm). Este fue sometido a un procedimiento similar al descrito por Kasuga et al. [67] para la obtención TiO₂-(B). En esta preparación se probaron dos concentraciones de solución alcalina, NaOH 5 y 10 M; y tres

relaciones molares NaOH/TiO₂ 6/1, 10/1 y 30/1. A continuación se describe la síntesis para una relación molar NaOH/TiO₂ 30/1 utilizando una solución NaOH 10M.

En una síntesis típica, 1 g de TiO₂ anatasa (cualquier precursor de TiO₂) fue mezclado con 38 mL de NaOH 10 M (relación molar de NaOH/TiO₂, 30/1. La suspensión resultante se transfirió a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón de 50 ml y se mantuvo dentro de un horno a 180 °C durante 72 h. Después de la reacción, el producto o suspensión blanca, fue separado por centrifugación y lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada hasta alcanzar un pH ≤ 11. Posteriormente, la muestra se sometió a un tratamiento ácido en HCl 0.1 M durante 4 horas (100 mL/0.5 g de TiO₂), permitiendo el intercambio completo de iones Na⁺ por H⁺. En seguida el material fue lavado con agua deionizada hasta alcanzar un pH ~6. El producto fue secado a 75 °C durante 12 horas. El sólido fue tratado térmicamente en atmósfera de aire a 450 °C durante 4 horas.

Las muestras derivadas de las pruebas preliminares fueron identificadas de acuerdo a señalado en la Tabla 4 en donde se describen los reactivos utilizados en la síntesis hidrotermal.

Tabla 4. Pruebas preeliminares para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$: método indirecto.

Experimento	Precursor	[NaOH]	Relación Molar NaOH/ TiO_2
P1	TiO_2 com. Anatasa	5 M	6/1
P2	TiO_2 com. Anatasa	5 M	10/1
P3*	TiO_2 com. Anatasa	5 M	10/1
P4	TiO_2 com. Anatasa	10 M	30/1

*P2 y P3 difieren en el tiempo de intercambio iónico con HCl, P2 (4 h) y P3 (12 h), en el resto de los experimentos son 4 h.

Una vez seleccionadas las condiciones de la obtención de la fase bronce, se efectuó un experimento utilizando como precursor TiO_2 amorfo ME (ME=obtenido por microemulsión), el resultado consistió en una muestra identificada como $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$.

2.3.3 Preparación de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ a partir de diferentes precursores

La síntesis de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ se llevó a cabo por el método hidrotermal utilizando diferentes precursores como fuente de titanio: a) anatasa comercial y b) TiO_2 amorfo ME (preparado por el método de microemulsión (O/W)), además de una solución de NaOH 10M, la relación molar NaOH/ TiO_2 se mantuvo 30/1 (Tabla 5). El procedimiento experimental fue similar a lo descrito en la sección anterior 2.3.2.2.1.

Las muestras preparadas se identificaron de acuerdo con la fase cristalina obtenida y el precursor utilizado como: a) $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ ((B)=bronce, C=anatasa

comercial), b) $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ ((B)=bronce, AME= TiO_2 amorfo obtenido por microemulsión).

Tabla 5. Experimentos para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$: método indirecto.

Experimento	Precursor	[NaOH]	Relación Molar NaOH/ TiO_2
$\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$	TiO_2 com. Anatasa	10 M	30/1
$\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$	TiO_2 amorfo ME	10 M	30/1

2.3.4 Síntesis SnO_2 mediante reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)

Para llevar a cabo esta síntesis, se preparó una microemulsión de Sn con una composición 20-20-60, de fase oleosa-surfactante-agua. El 2-etilhexanoato de estaño (II) (28.48% de Sn, Sigma Aldrich) se dispersó en isooctano (1.5% de Sn). Se prosiguió añadiendo el surfactante no iónico Synperonic 91/5 CRODA (3, 6, 9, 12, 15-pentaoxatetracosano-1-ol, soluble en agua) y finalmente se incorporó la fase acuosa (HCl al 1% en peso). Se colocó la mezcla de reacción en un baño con una temperatura controlada 27-28 °C, bajo agitación constante; hasta la obtención de una solución homogénea, fluida, transparente o traslúcida. Posteriormente se añadió el agente precipitante (hidróxido de amonio al 25 %) bajo agitación constante hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 11$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante durante 24 h, tal como se presenta en la Figura 6. En seguida se agregó acetona* en proporción 1:1 respecto a la mezcla de reacción y se dejó sedimentar por al menos 12

h. El precipitado se separó y se lavó con una mezcla etanol/acetona 1:1, aproximadamente 20 veces hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, el producto se secó a 75 °C durante 12 horas y fue calcinado en aire a 450 °C durante 4 horas.

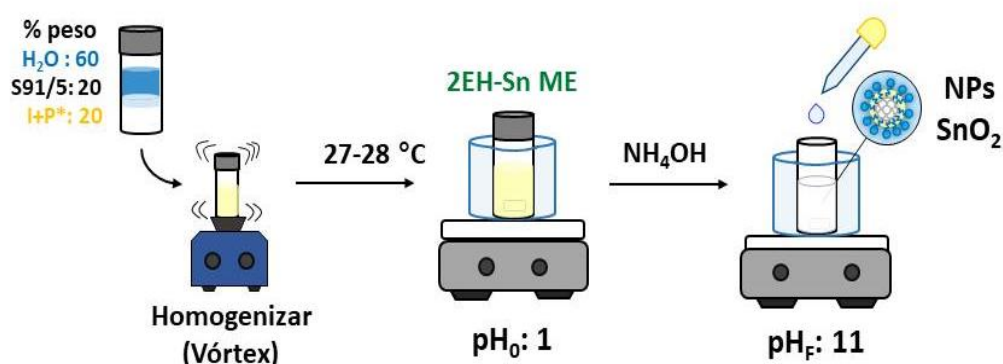


Figura 6. Esquema general de síntesis de SnO₂ por microemulsión O/W.

***Nota.** Es importante señalar que se observó que las nanopartículas de SnO₂ tienden a dispersarse muy bien en isopropanol e incluso en agua, por tal motivo se evitó hacer lavados con estos disolventes en esta síntesis del óxido unitario y en la de formación del compuesto.

2.3.5 Preparación del compuesto TiO₂-(B)/SnO₂

Para formar el compuesto TiO₂-(B)/SnO₂ se desarrollaron dos estrategias de preparación: a) método impregnación y b) método semilla. Los cuales se basan en las condiciones experimentales de síntesis de los óxidos individuales. En el método de impregnación, como su nombre lo indica, se prepara previamente el TiO₂-(B) mediante

el método hidrotermal y posteriormente éste se incorpora a una microemulsión O/W de Sn. En cambio en el método semilla, primero se realiza una reacción en microemulsión O/W de TiO_2 y en esta se incorpora una microemulsión O/W de Sn, finalmente la mezcla es sometida a un tratamiento hidrotermal alcalino. A continuación se describen los detalles de cada uno de éstos métodos.

2.3.1.1 Método Semilla

Esta estrategia consistió en preparar la reacción en microemulsión de TiO_2 (descrita anteriormente en sección 2.3.1), una vez concluido el tiempo de reacción (24 h, 24-25°C) se agregó una microemulsión de Sn (20-20-60, 24-25 °C) y se ajustó el pH~12 añadiendo NH_4OH . La reacción se mantuvo en agitación mecánica y temperatura (24-25 °C) constante durante 24 h, posteriormente se agregó acetona en relación 1:1. El sólido se separó y se lavó (centrifugación) con una mezcla etanol/acetona 1:1 aproximadamente veinte veces para alcanzar un pH neutro. El material fue secado a 65 °C durante 12 horas. El producto obtenido fue sometido a un tratamiento hidrotermal con NaOH 10 M en una relación molar Na/Ti, 30/1 a 180 °C durante 72 h y posteriormente un tratamiento ácido y calcinación a 450 °C durante 4 horas (tal como se describe en la sección 2.3.2.2).

2.3.1.2 Método Impregnación

Para llevar a cabo la síntesis, primero se preparó la microemulsión de Sn con una composición 20-20-60, de fase oleosa-surfactante-agua. El 2-etilhexanoato de

estaño (II) (28.48% de Sn, Sigma Aldrich) se dispersó en isooctano (1.5% de Sn). Se prosiguió añadiendo el surfactante no iónico Synperonic 91/5 (CRODA, (3, 6, 9, 12, 15-pentaoxatetracosano-1-ol, soluble en agua) y finalmente se incorporó la fase acuosa (HCl al 1% en peso). Se colocó la mezcla de reacción en un baño con una temperatura controlada 27-28 °C, bajo agitación mecánica constante; hasta obtener una solución homogénea, fluida, transparente o translúcida. Posteriormente, a esta solución en agitación se añadió la cantidad del $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ (polvo, tratamiento térmico 400 °C, 4 h) necesaria para preparar el compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30 o 50/50 (% en peso). Se continuó con la agitación mecánica a temperatura constante durante 5 minutos, posteriormente el matraz fue sacado del baño de temperatura y se sometió a ultrasonido durante 8 minutos, cada 10 segundos se enfriaba en agua a 25°C (agua corriente). En seguida, el matraz que contenía la microemulsión de Sn y el TiO_2 se colocó nuevamente en agitación mecánica y temperatura constante 28 °C y se agregó gota a gota el agente precipitante NH_4OH (hidróxido de amonio al 25 %) hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 11$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación mecánica y temperatura constante durante 24 h. Una vez concluido el tiempo de reacción, se agregó acetona para desestabilizar la microemulsión (proporción 1:1) y permitir la precipitación de las nanopartículas (12 h). El sólido obtenido se lavó veinte veces con etanol/acetona en proporción 1:1, se secó a 65 °C por 12-15 h y se calcinó a 450 °C por 4 horas en atmósfera de aire.

2.4 Caracterización de materiales

2.4.1 Difracción de Rayos X (XRD) en polvos

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos.

De acuerdo a la ley de Bragg, los rayos X son dispersados en forma especular a partir de cada plano, la mayor parte de los fotones dispersados se cancelarán entre sí. Sin embargo, hay ciertas direcciones en las que los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractado. A partir de los ángulos e intensidades de los haces difractados, es posible deducir la estructura cristalina del material, debido a que cada señal de difracción está asociada con un grupo de planos espaciados a través de la estructura cristalina [68].

La estructura cristalina de los nanomateriales simples e híbridos (compósitos), sintetizados y tratados térmicamente, se determinó mediante la técnica de difracción de XRD, usando un difractómetro PANalytical Empyrean, con radiación monocromática de cobre ($\text{CuK}\alpha$: 0.15418 nm), bajo condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los difractogramas fueron medidos en el rango de 5 a 100 ° en dos theta (2θ), con un tamaño de paso de 0.0167113 ° y un tiempo por paso de 59.69 segundos. Se utilizó un portamuestra de fondo cero (background cero).

El tamaño de cristal se estimó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [69], Ecuación 1, sobre el patrón de difracción de cada muestra; seleccionando el ancho a la altura media de la señal más definida.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 1

K = factor de forma (típicamente 0.9 para partículas esféricas)

λ = longitud de onda de la radiación X

β = Ancho del pico de difracción principal a la mitad del máximo

2.4.2 Microscopía electrónica

2.4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica que permite la observación de la superficie de materiales a escala micro y nanométrica mediante la obtención de imágenes o micrografías. La técnica consiste en barrer la superficie del sólido con un haz de electrones, el voltaje de aceleración del haz puede ser variado desde 1 kV a 30 kV. Como consecuencia de su interacción con la muestra, se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados (BSE), electrones difractados (EBSD, que se utilizan para determinar las estructuras cristalinas), rayos X (para el análisis elemental) y calor. Los electrones secundarios y los electrones

retrodispersados se usan comúnmente para obtener imágenes de las muestras: los electrones secundarios permiten mostrar la morfología y la topografía en las muestras y los electrones retrodispersados otorgan los contrastes en la composición en muestras multifásicas.

El análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDXS) producto de las colisiones inelásticas, permite la determinación de la composición elemental de la muestra, ya sea de manera puntual o de una micro área determinada (microanálisis).

Cada una de las muestras sintetizadas (polvos) fueron colocadas en cinta de carbón conductor para ser analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova Nano 200 SEM de la marca FEI Company, para ser observadas en modalidad bajo vacío utilizando un detector Helix. El microscopio electrónico de barrido tiene acoplado a un sistema de microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDXS) marca Oxford, modelo INCA X-Sight, con el que se realizó el análisis composición elemental de las muestras.

2.4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)

Esta técnica es una manera de obtener imágenes mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta ampliamente utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos. Utiliza un haz de electrones de alta energía

~125-200 kV el cual se proyecta a través de una muestra muy delgada (espesor ~50-70 nm) que se encuentra sobre una rejilla de cobre. Las interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra se pueden usar para observar características tales como la estructura cristalina y dislocaciones y límites de grano.

Los materiales preparados se examinaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Se utilizó un equipo TEM JEM 2200FS marca JEOL, que posee una resolución de 0.1 nm. Se trabajó con una potencia de 200 KV. Para su análisis, las muestras fueron dispersadas en isopropanol (aprox. 0.0005 g en 3mL isopropanol) en un periodo de 2 minutos mediante ultrasonido. Inmediatamente una gota de dicha dispersión se depositó sobre una rejilla de cobre. Las imágenes obtenidas se analizaron utilizando el programa Digital Micrograph, versión 3.4 (Gatan Inc.).

2.4.3 Análisis textural mediante fisisorción de N₂

La evaluación del área superficial de los polvos sintetizados se realizó a partir de la isoterma de adsorción de N₂ registrada en un analizador Quantachrome modelo Nova 2000e. La temperatura de desgasificación utilizada fue de 200 °C. Los modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) fueron utilizados para calcular el área superficial y la distribución de tamaño de poro.

2.4.4 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de un material. El espectro vibracional “Raman” es único para cada tipo de material y sirve como una “huella digital” para identificarlo.

Los espectros Raman de cada uno de los materiales fueron adquiridos en un Espectrómetro Raman, modelo LabRAM HR Evolution UV-Vis-IR marca Horiba, acoplado a un microscopio Olympus BX-4, equipado con 4 láseres: 405, 532, 633 y 785 nm. Todos los espectros Raman se obtuvieron bajo las mismas condiciones espectroscópicas de trabajo: como fuente de excitación se utilizó un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 532 nm, potencia del haz láser 10%, acumulaciones 5, tiempo de exposición-integración 2 s y objetivo del microscopio 50X.

2.4.5 Espectroscopía de absorción atómica en flama (AA)

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica utilizada para la determinación de elementos químicos, se basa en la absorción de la radiación por

átomos en estado gaseoso los cuales dan lugar a un espectro atómico que sirve para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa, de los elementos de interés. El espectro de absorción atómica consta de líneas de resonancia, que son el resultado de transiciones del estado fundamental a niveles energéticos superiores.

Los métodos de atomización principales son las flamas (formadas por una combinación de gases, oxidante y combustible) para muestras en disolución. Existen dos tipos de llamas, combustión (aire o dióxido de nitrógeno con acetileno, propano o hidrógeno) y difusión (gas inerte con aire). El proceso de determinación consiste en atomización de la muestra, absorción de la radiación emitida por el elemento a determinar mediante una lámpara de cátodo hueco, monocromación de la radiación, detección de la señal. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

Para la determinación de la concentración de Titanio y Estaño, en los compósitos $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, 50/50 y 70/30, relación en peso; las muestras fueron secadas a 105 °C durante 3 horas. Posteriormente, su digestión consistió en pesar 0.5-1g de muestra, se agregaron 20 mL de H_2SO_4 y 7-8 g de NH_4SO_4 , se mezcló. Dicha mezcla se calentó en una placa de calentamiento hasta la obtención de humos blancos de SO_3 , se mantuvo el calentamiento hasta que se obtuvo una solución translúcida. Se aforó a un volumen de 200 mL.

El análisis se llevó acabo utilizando la técnica de absorción atómica usando un equipo marca Thermo Fisher Scientific modelo iCE 3000 Series Atomic Absorption Spectrometers, las condiciones de análisis para cada uno de los elementos se indican en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de análisis por espectrometría de absorción atómica.

Elemento	Flama	Longitud de onda (nm)	Lámpara de cátodo hueco
Ti	Óxido Nitroso/Acetileno	364.3	Titanio
Sn	Óxido Nitroso/Acetileno	235.5	Estaño

2.4.6 Análisis Elemental de Carbono por Combustión

El análisis elemental por combustión es una técnica para la determinación simultánea de CHNS en muestras sólidas y líquidas, orgánicas, inorgánicas. En el reactor de combustión a 1800 °C se lleva a cabo la completa e instantánea combustión de las sustancias tanto orgánicas como inorgánicas se convierten en gases (N_2 , N_xO_y , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3) que, tras posterior reducción (N_2 , CO_2 , etc.) se separan en una columna cromatográfica y se transfieren a un detector de conductividad térmica. El porcentaje de cada elemento se calcula a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra.

El contenido de carbono en las muestras de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, SnO_2 y los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$, se determinó utilizando un Analizador Elemental modelo FlashSmart marca Thermo Fisher Scientific. Se pesaron 5 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de estaño para su análisis.

2.4.7 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica permite conocer el comportamiento redox de uno o varios analitos en un intervalo de potencial estudiado, proporciona información sobre la reversibilidad o irreversibilidad de una reacción electroquímica. Es una herramienta para estudios básicos y diagnósticos que proporciona información cualitativa sobre procesos electroquímicos.

Es una técnica donde se analiza la variación de la corriente provocada por una señal de forma triangular, donde el potencial es variado linealmente desde E_o hasta E_f , hace un barrido de potencial tanto en el sentido directo como en el inverso, este ciclo se puede repetir varias veces. Es decir, consiste en cambiar de una manera cíclica el potencial del electrodo. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E = (i)$, Figura 7.

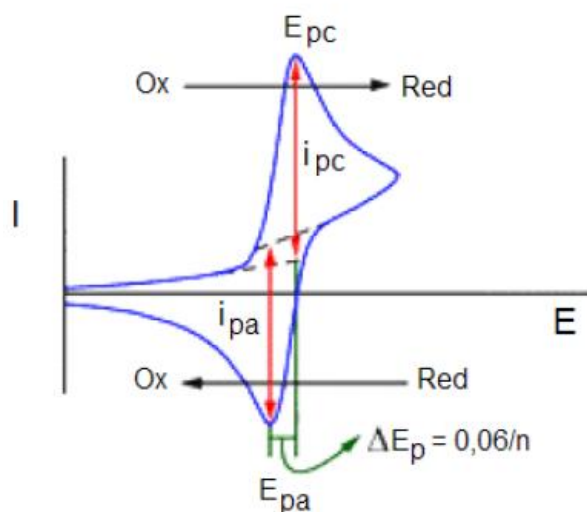


Figura 7. Ejemplo de voltamperograma cíclico para una reacción reversible.

En este trabajo de investigación, el comportamiento redox se evaluó mediante voltamperometría cíclica. Se realizó voltamperometría cíclica al material (TiO_2 , SnO_2 o $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) como ánodo en una batería CR2032, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un potenciostato marca Biologic Science Instruments modelo MacPile en una ventana de potencial de 0.1 a 3.2 V para TiO_2 y 0.01 V a 3 V para el SnO_2 y los compósitos $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, empleando una velocidad de barrido de 0.1 mVs^{-1} .

2.4.8 Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga

Las técnicas galvanostáticas se basan en el registro de las variaciones en el potencial de la celda, las cuales son generadas por la aplicación de una densidad de corriente constante durante un tiempo determinado. Además, es posible determinar la cantidad de iones litio insertados en el electrodo (x) mediante la Ley de Faraday por medio de la Ecuación 2: donde i es la corriente (A), t es el tiempo (s), PM es la masa

molar del compuesto (g/mol), F es la constante de Faraday (96 500 C/mol), n el número de electrones involucrados en el proceso y m la masa (g) del material activo.

$$x = \frac{i \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot m}$$

Ecuación 2

La capacidad específica del material será probada en modo galvanostático mediante el ciclado carga/descarga dentro de un intervalo de voltaje entre 1 a 3 V para TiO_2 ; para SnO_2 y los compósitos $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 0.01 a 3 V vs Li/ Li^+ , el rendimiento de carga y descarga de la celda será probada a diferentes densidades de corriente.

2.4.8.1 Preparación de electrodos

Para efectuar las pruebas de ciclos de carga-descarga, se fabricaron electrodos, usando 80 % en peso del material activo, 10 % y carbón Super P (99 %, Alfa Aesar) y 10 % de teflón (politetrafluoroetileno, dispersión 60 % en H_2O , Sigma Aldrich). La fabricación del electrodo consistió en preparar una pasta uniforme con los materiales descritos utilizando algunas gotas de etanol: 20 mg material activo, 2.5 mg carbón y 2 μL de teflón, posteriormente se mezcló en un mortero de ágata para homogenizar. Dicha pasta extiende dentro de una hoja doblada de papel encerado utilizando un rodillo de cuarzo o vidrio para formar una película la cual se cortó en pequeños trozos de 2-3 mm de longitud. Se secaron los trozos de material activo en la estufa a 100 °C. Una vez secos, el trozo de material activo (1-2 mg material activo) fue prensado sobre una malla de acero inoxidable (círculos de 1cm de diámetro), fue así

como quedan preparados los electrodos para continuar con el ensamblado de la batería.

2.4.8.2 Ensamble de celdas tipo botón

La celda tipo botón consistió en un arreglo de dos electrodos: como cátodo se utilizó el material de interés sobre una rejilla de acero inoxidable y como ánodo una laminilla de Li° (99.9 %, MTI) de 0.1 mm de espesor (Li^+/Li , $E^\circ = -3.05 \text{ V}$). Ambos electrodos están separados por un disco de fibra de vidrio embebido en una solución 1 M de hexafluoruro de litio (LiPF_6) en etileno/carbonato/dimetilcarbonato 2:1 en peso, el cual funcionó como electrolito.

En la Figura 8 se muestra un esquema general del ensamble de la batería tipo botón (CR2032) el cual se realizó en una caja seca de acero inoxidable OMNI-LAB marca VAC con atmósfera de Ar, la conformación de la celda consiste en tapa (+), cátodo del material de interés, separador de fibra de vidrio, electrolito y ánodo (Li°), separador de acero, resorte, tapa (-). Es decir, la configuración de la batería es: Material | LiPF_6 1M en EC:DMC | Li° .

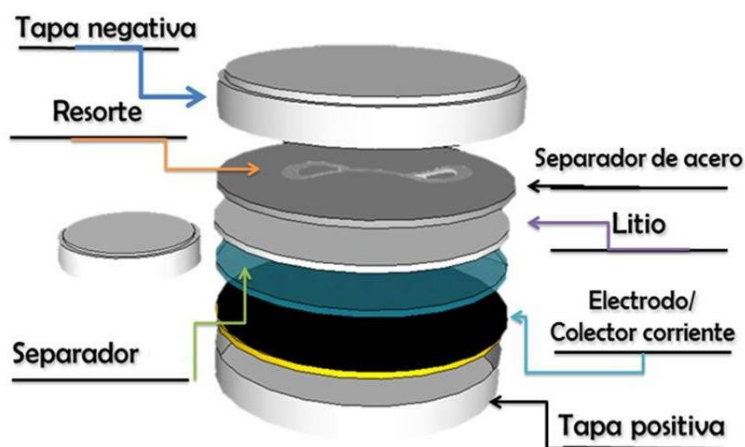


Figura 8. Esquema de una batería tipo botón.

Las celdas preparadas se conectaron a un potencióstato/galvanostato que es sistema multicanal Battery Testing System marca Neware, modelo BTS 4000; el cual está específicamente diseñado para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos. Los ciclos de carga/descarga se realizaron aplicando una corriente constante a una tasa de descarga de C/10, C/5, C/2 y C. Se utilizó una ventana de potencial de 1.0 a 3.0 V vs Li/Li⁺ para el TiO₂ y de 0.01 a 3.0 V vs Li/Li⁺ para el SnO₂ y compósitos TiO₂/SnO₂ se registró la variación de potencial (E).

2.5 Disposición de Residuos

Todos los residuos derivados de la experimentación fueron dispuestos de acuerdo a la reglamentación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León tal como se indica en la Tabla 7.

Tabla 7. Disposición de residuos.

Residuo	Contenedor
Combinaciones orgánicas sólidas	G
Sales inorgánicas	B
Soluciones de sales inorgánicas	(N)→A
Solventes orgánicos no halogenados	C

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los materiales sintetizados en esta tesis, su caracterización y evaluación como ánodos en baterías ion-litio.

En la Tabla 8 se presenta un resumen de los experimentos realizados para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ a diversas condiciones, los resultados de éstos se expondrán en este capítulo, además de los obtenidos para la formación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$.

Tabla 8. Resumen de experimentos realizados para la obtención de TiO_2 -(B).

Sección	Experimento	Precursor	[NaOH]	Ti/Na	Fase Cristalina Obtenida (TiO_2)	Morfología
2.3.2.2.1	P1	TiO_2 com. Anatasa	5 M	1/6	Anatasa	Granular
	P2	TiO_2 com. Anatasa	5 M	1/10	Anatasa	Fibroso
	P3	TiO_2 com. Anatasa	5 M	1/10	Anatasa/ Rutilo	Fibroso
	P4	TiO_2 com. Anatasa	10 M	1/30	Bronce	Cintas
2.3.2.2.2	TiO_2-(B)-C	TiO_2 com. Anatasa	10 M	1/30	Bronce	Cintas
	TiO_2-(B)-AME	TiO_2 amorfo ME	10 M	1/30	Bronce	Cintas
2.3.2.1	TiO_2-(A)-ME30	ME Ti	10 M	1/30	Anatasa/ Rutilo	Granular
	TiO_2-(B)-ME238	ME Ti	Pellet	1/238	Anatasa/ Bronce	Linguine
	TiO_2-(A)-ME380	ME Ti	Pellet	1/380	Anatasa	Granular

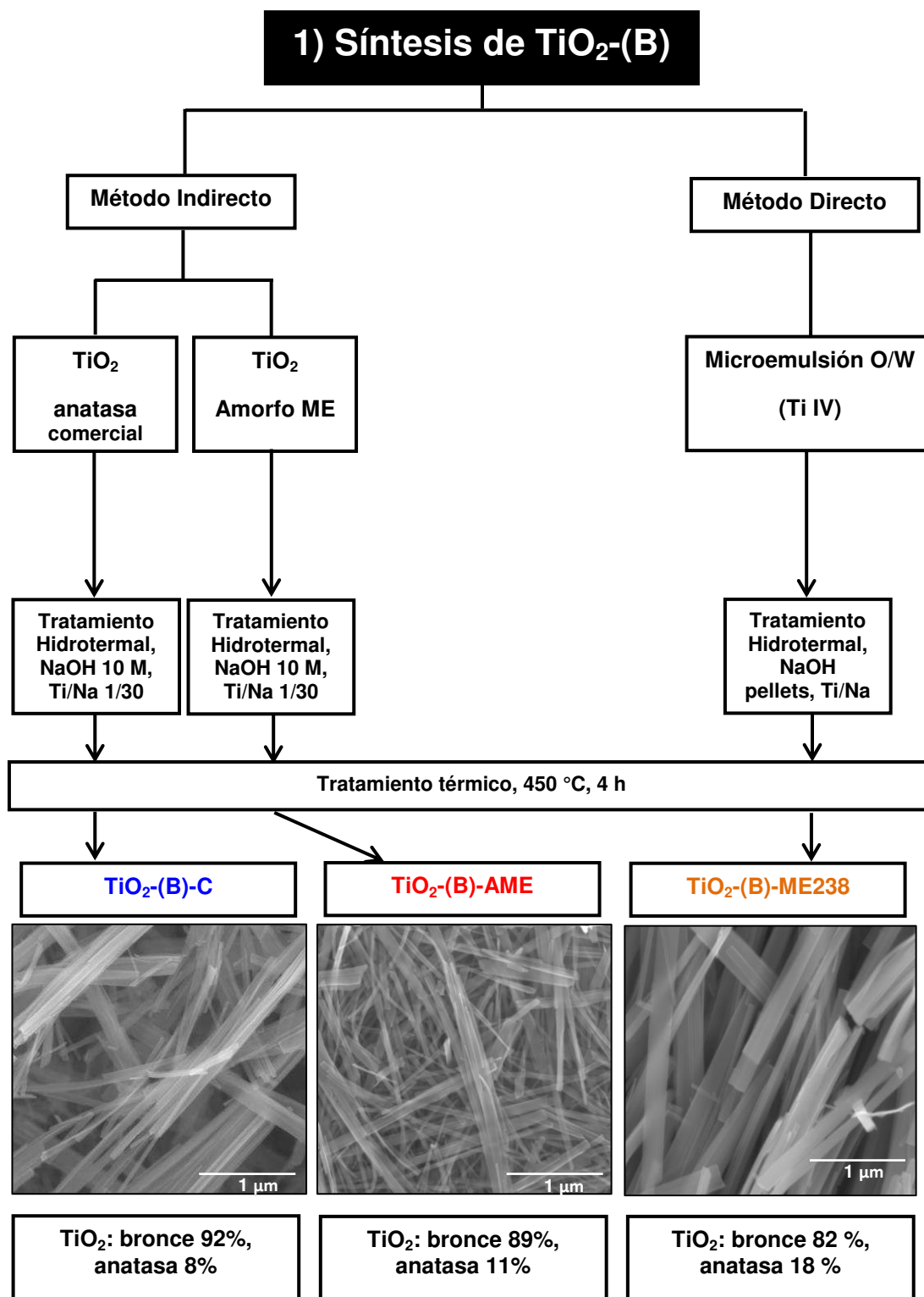


Figura 9. Diagrama de flujo etapa 1.

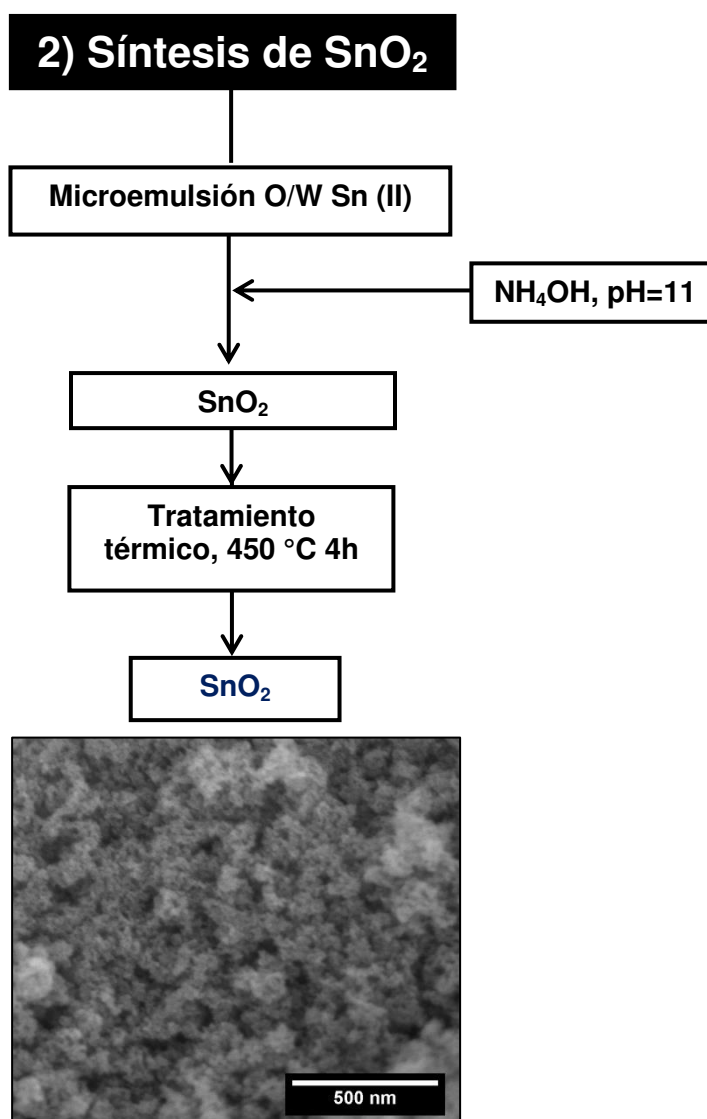


Figura 10. Diagrama de flujo etapa 2.

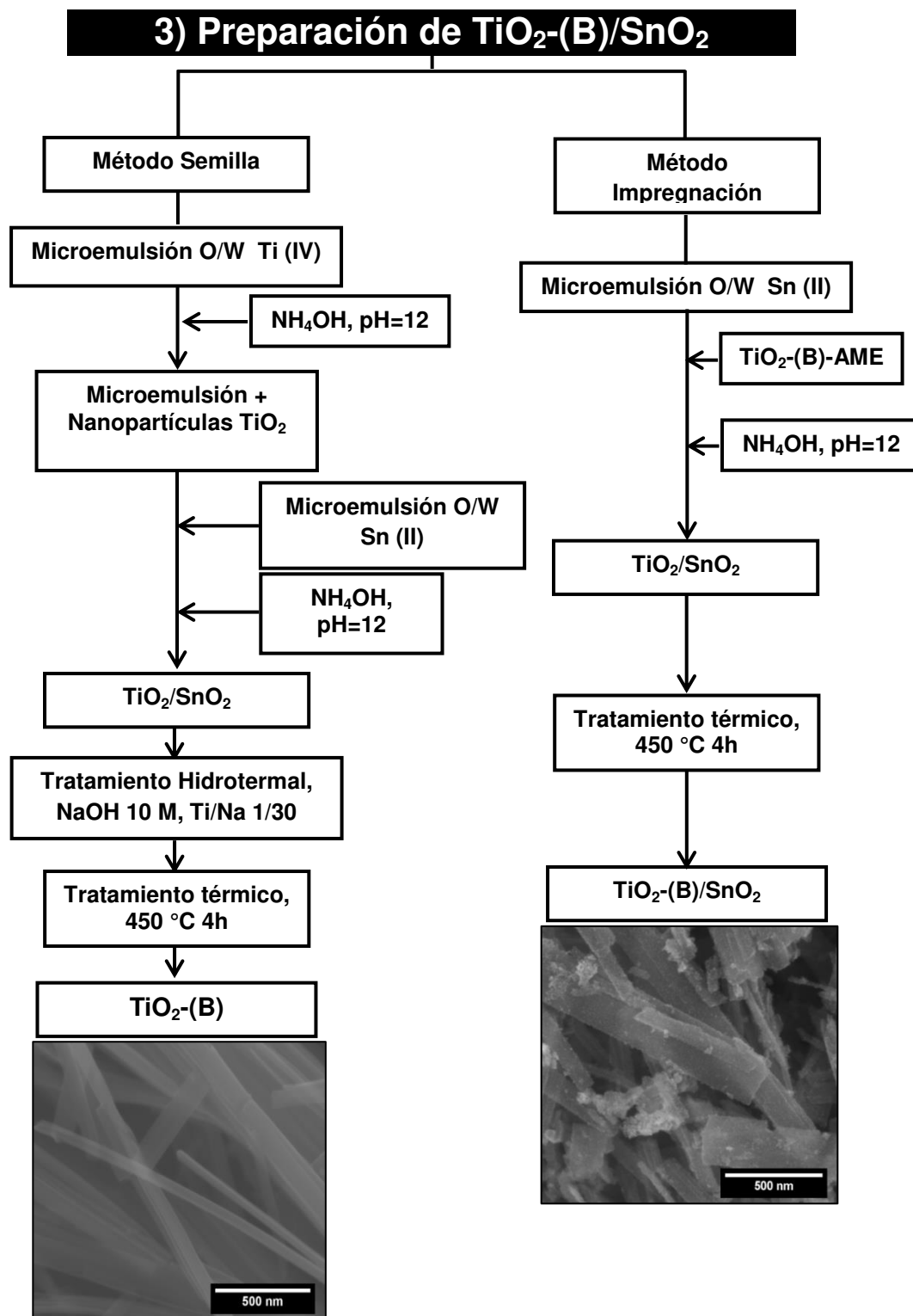


Figura 11. Diagrama de flujo etapa 3.

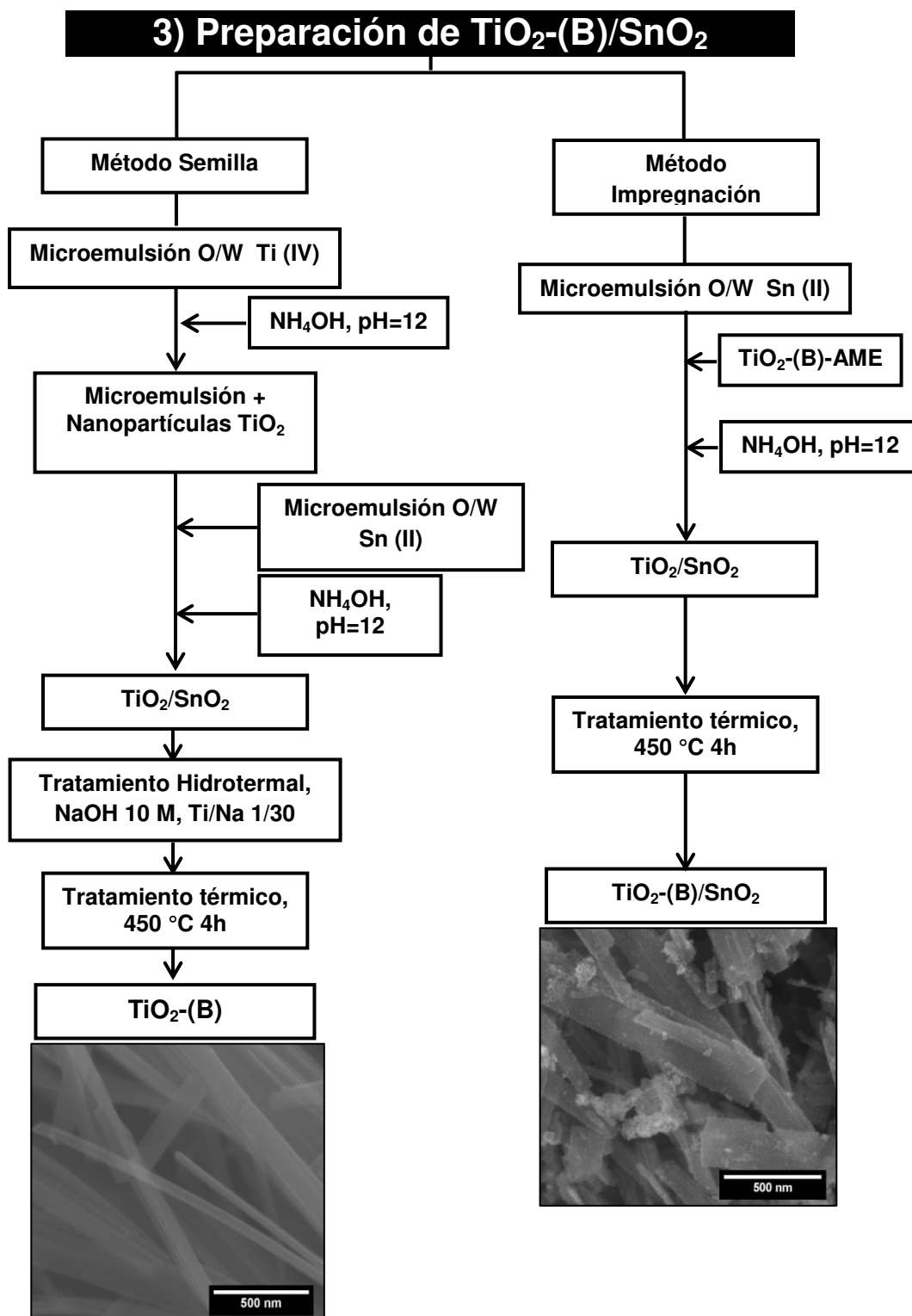


Figura 12. Diagrama de flujo etapa 3.

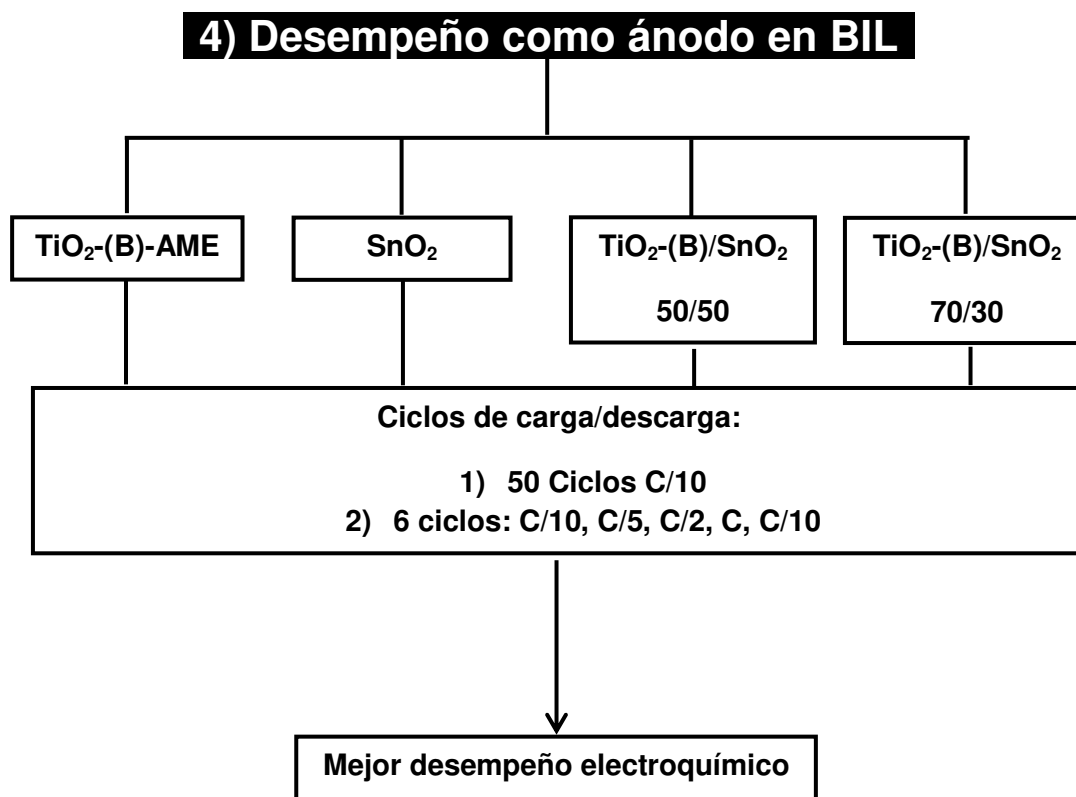


Figura 13. Diagrama de flujo etapa 4.

3.1 Síntesis de precursor TiO_2 amorfo-por reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)

3.1.1. Difracción de Rayos X de polvos

Se realizó la síntesis del TiO_2 por reacción en microemulsión O/W, con la finalidad de utilizarlo como precursor para el tratamiento hidrotermal. Los difractogramas del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión sin calcinar y con tratamiento térmico a 450 °C durante 4 h se presentan en la Figura 14. Es posible observar que el material sin calcinar presenta algunos indicios de las reflexiones características de la fase anatasa del dióxido de titanio, TiO_2 . Después del tratamiento térmico, se observa la evolución de las reflexiones correspondientes a la fase cristalina TiO_2 anatasa (JCPDS 01-071-1166).

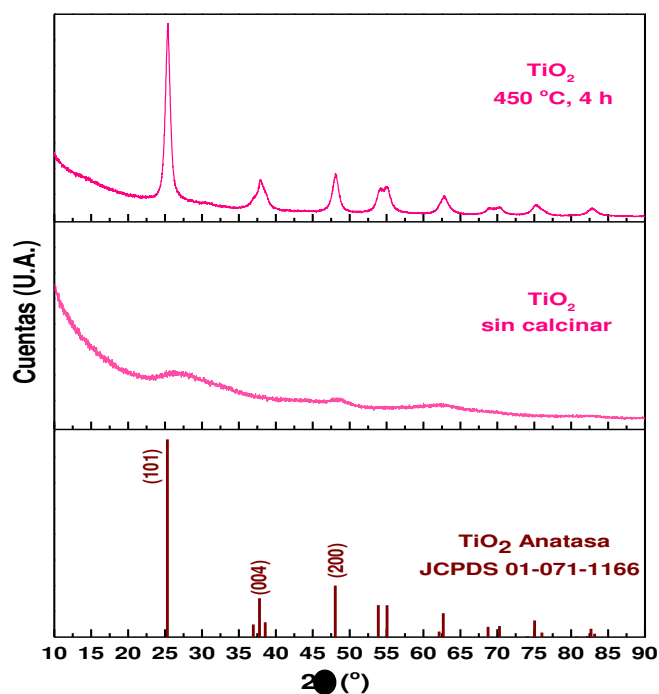


Figura 14. Difractogramas del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión sin calcinar y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS

El análisis morfológico del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión O/W y posteriormente calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h se llevó a cabo por SEM. Cabe recalcar que dicho material se utilizó como precursor para la síntesis hidrotermal. En las micrografías de la Figura 15 se observa que el material está formado por nanopartículas granulares con alto grado de aglomeración, debido al tamaño que presentan. El tamaño promedio de partícula oscila entre 8 y 15 nm. Como en los casos anteriores, mediante análisis por EDX se confirmó que la composición química del material incluye: titanio (Ti) y oxígeno (O), los valores porcentuales en peso para estos elementos, son muy cercanos a los valores nominales para el TiO_2 (Ti: 59.93 % y O: 40.07% en peso; Ti: 33.33 % y O: 66.66% atómico).

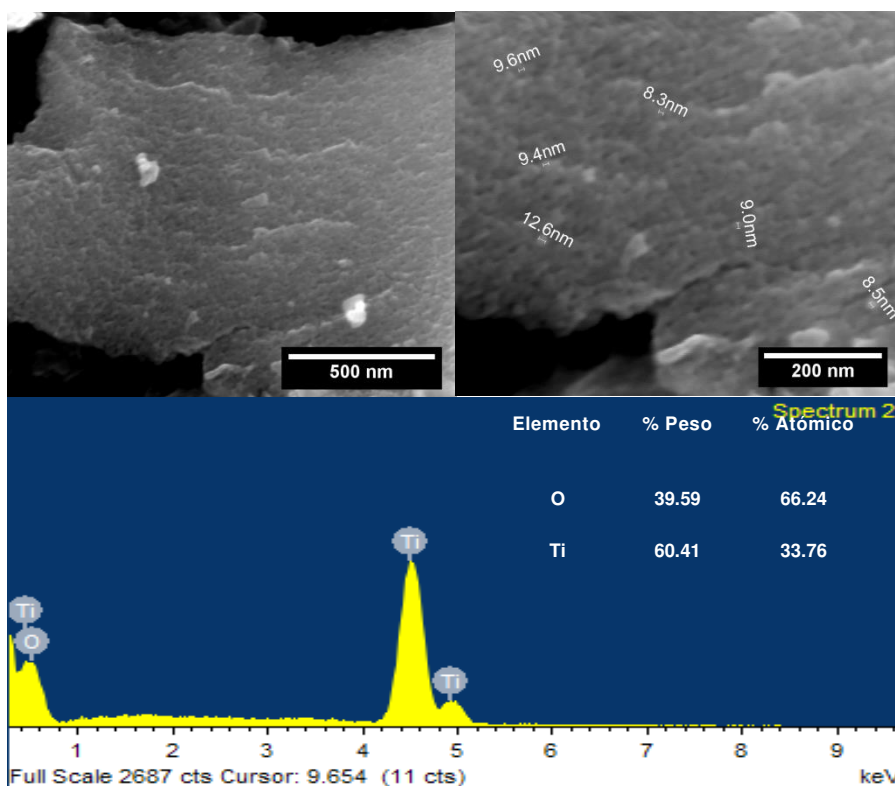


Figura 15. Micrografías del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión (O/W) con tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ en atmósfera de aire.

3.2 Síntesis hidrotermal de TiO_2 -(B)

3.2.1 Método directo

3.2.1.1 Difracción de Rayos X de polvo

Los patrones de difracción del material derivado de la síntesis de TiO_2 -(B) mediante método directo por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal fueron denominados como TiO_2 -(A)-ME30, se exponen en la Figura 16 (precursor: microemulsión O/W que contiene Ti, relación molar NaOH/TiO_2 : 30/1). Es posible observar que el material sin calcinar, presenta las reflexiones correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS 01-071-1166), el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X. Considerando que el tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 1, sección 2.4.1), en la cual el tamaño promedio de cristalito es inversamente proporcional al ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM). En otras palabras, a medida que disminuye el tamaño de cristal, aumenta el ancho del pico de difracción [70]. Después del tratamiento térmico a 450 °C se incrementó la cristalinidad del material, los picos de difracción son más agudos e intensos, lo que nos sugiere un crecimiento de cristal. Además, se observa la aparición de reflexiones características de la fase rutilo del TiO_2 , es decir, se obtuvo un material con una mezcla de fases de TiO_2 : anatasa y rutilo.

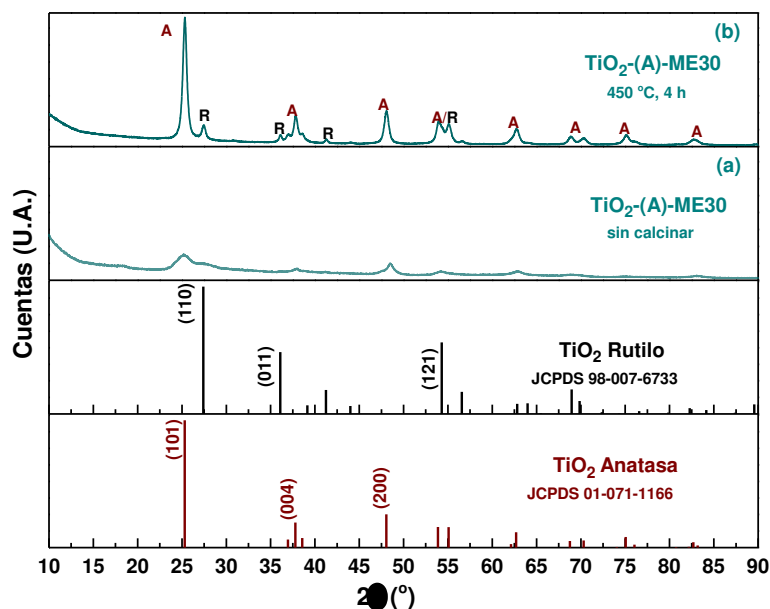


Figura 16. Difractogramas del $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ obtenido mediante método directo de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal, identificado como, sin calcinar (a), y después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire (b).

La intención de este experimento consistió en la obtención del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ en su fase bronce en una sola etapa, sometiendo la microemulsión O/W de titanio a un tratamiento hidrotermal alcalino. A partir de los resultados de DRX, se evidenció que no fue posible la obtención de la fase $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ bajo las condiciones estudiadas. Se presume que, aunque se utilizó la cantidad necesaria de NaOH 10 M para una relación molar Na/Ti 30/1, al incorporarse a la microemulsión que contiene fase oleosa, surfactante y agua; la concentración de la solución alcalina disminuye. Al no ser la concentración de solución alcalina adecuada, por tanto, no fue posible la reacción de formación del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

Como se mencionó en la parte experimental, para el tratamiento hidrotermal se utiliza un vaso de teflón de 50 mL, por lo que la capacidad del vial es una limitante a considerar en la preparación del material. Para obtener 0.125 g de TiO_2 se generó un volumen total de mezcla de reacción de ~40 mL. Es importante recordar, que la autoclave utilizada en esta investigación no está conectada a un sistema externo de control de presión. El recipiente es colocado en el horno y es independiente, la presión es determinada por el grado de llenado, la temperatura y la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso o reacción (autógena). Por cuestiones de seguridad, en específico por el riesgo de explosión debido a las altas presiones que se pueden alcanzar, en la literatura se recomienda trabajar con un llenado máximo del 70-80 % V del vial o autoclave; esto asegura que haya suficiente espacio para la formación de vapor y la expansión del fluido cuando se calienta [56, 57]. Por tal motivo, se descartó el realizar un segundo experimento con mayor cantidad de NaOH 10 M para que se lleve a cabo la reacción.

En consecuencia, se planteó un experimento donde se utilizara pellets de NaOH. El experimento consistió en utilizar una mayor relación molar Na/Ti 380/1 y una microemulsión que contiene titanio como precursor. En la Figura 17 se expone el difractograma del producto derivado de este experimento e identificado como $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME380}$, bajo estas condiciones de síntesis, al incrementar la relación molar NaOH/ TiO_2 380/1, se obtuvieron resultados similares al experimento planteado con una relación molar 30/1, es decir, el producto obtenido se trata de la fase anatasa. En el estudio reportado por Bela et al. [71] concluyeron que la concentración alcalina (NaOH) y la temperatura de calcinación son dos factores que afectan la hidrólisis alcalina la cual es una etapa determinante para la formación del $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Reacción 6) el cual es un

intermediario para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$. De acuerdo a sus resultados de este grupo de investigación, a bajas concentraciones (5M) no se observó una modificación del producto de partida, se retuvo la geometría y fase cristalina. A una mayor concentración (10M) se observaron estructuras tipo cintas, a una concentración 15M se observan estructuras variables del tipo hojas y nanotubos los cuales son inestables debido a la alta relación superficie-volumen y formaron partículas. Este estudio sugirió que si la concentración de NaOH es relativamente menor o mayor a 10M hay una disminución en la formación de cintas. En este sentido, se induce que al incrementar drásticamente la relación molar NaOH/TiO_2 380/1, se produjo un efecto similar en donde las cintas o estructuras laminares de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fueron inestables en un ambiente altamente alcalino.

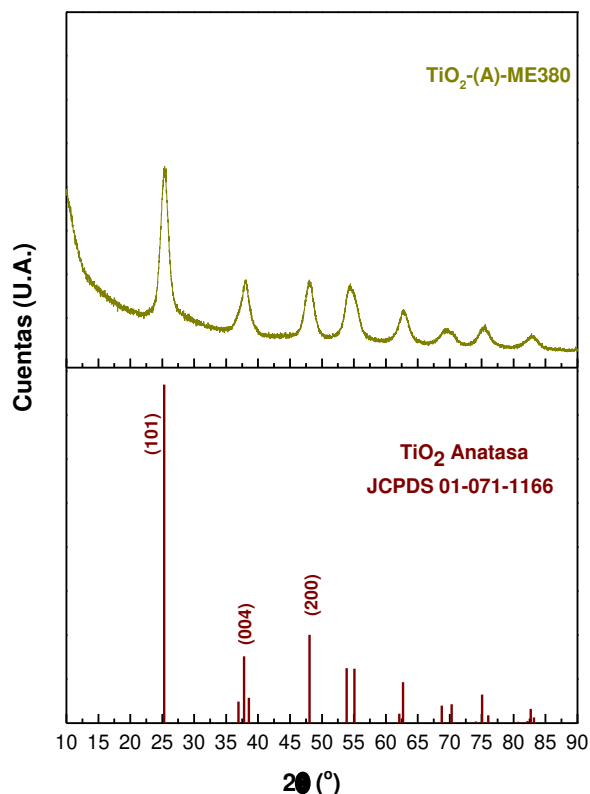


Figura 17. Difractogramas del $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME380}$ obtenido mediante método directo de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal y después del tratamiento térmico a 450°C , 4 h a 5°C/min en atmósfera de aire.

Cabe señalar que los resultados presentados en la literatura por diferentes grupos de investigación son difíciles de comparar por las distintas condiciones de síntesis y los precursores de TiO_2 utilizados. Además, incluso si las condiciones de síntesis fuesen similares, la complejidad del sistema hidrotermal también puede llevar a diferentes resultados. Por lo tanto, son necesarios más estudios sistemáticos sobre la comprensión de la relación entre la evolución morfológica y los parámetros hidrotermales necesarios. Morgan et al. [72, 73] y Bavykin et al. [74] investigaron sistemáticamente los efectos de la concentración alcalina, composición binaria de la solución acuosa NaOH/KOH y la temperatura del tratamiento hidrotermal en la

formación de nanoestructuras a partir de diferentes precursores, incluida la anatasa, rutilo y Degussa P25. Como se muestra en la figura Figura 18; los diagramas de fase morfológica fueron obtenidos en función de la relación entre la concentración de NaOH y la temperatura del tratamiento hidrotermal que afectan la formación de nanotubos. Estos diagramas de fase morfológica son el primer acercamiento para desarrollar una guía útil para el control de la morfología del producto en la síntesis de nanotubos de titanatos y otras nanoestructuras de titanato. Se puede observar que las nanoestructuras de TiO_2 formadas difiere por el precursor utilizado (anatasa, rutilo y Degussa P25) aún si la concentración alcalina y la temperatura hidrotermal son las mismas. Es decir, algún cambio en los parámetros mencionados repercutirá en el tipo de morfología o incluso la fase cristalina obtenida. En este sentido en este trabajo, al modificar o variar la concentración alcalina y relación molar NaOH/TiO_2 y se obtuvieron distintas fases del TiO_2 .

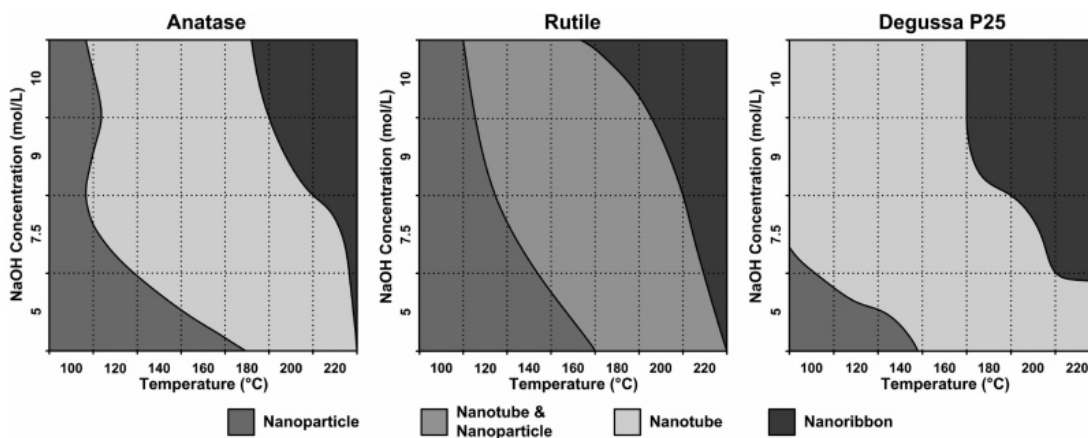


Figura 18. Diagramas de fase morfológica de TiO_2 anatasa, rutilo y Degussa P25, reportado por Morgan et al. [72]

3.2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS

En la Figura 19 se presentan las micrografías del TiO_2 generado a partir del método directo de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$. En las micrografías se aprecia un material constituido por partículas granulares cuyos tamaños varían dentro de un intervalo de 7 a 13 nm, éstas tienden a formar aglomerados de mayor tamaño. Este tipo de morfología es similar a la que presenta el TiO_2 obtenido por microemulsión (O/W), es decir, la morfología del material de partida se retuvo. Este resultado guarda relación con lo reportado por Armstrong, A.R. *et al.* [34, 61] donde describen que el NaOH es un reactivo que debe estar en exceso o alta concentración para la formación de estructuras unidimensionales de dióxido de titanio. Los resultados de morfología y DRX sugieren que no hubo reacción entre NaOH y TiO_2 tanto por la obtención de una morfología similar al reactivo de partida como por la confirmación de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 .

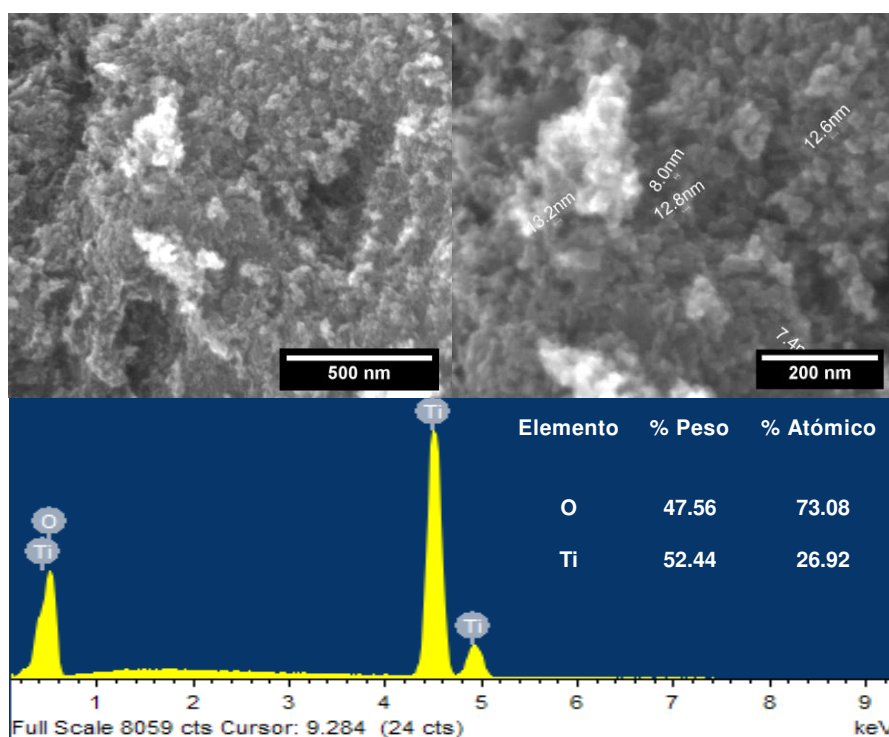


Figura 19. Micrografías del TiO_2 -(A)-ME30 obtenido mediante método directo por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

La Figura 20 presenta una micrografía de SEM adquirida para la muestra TiO_2 -(A)-ME380. La micrografía exhibe un material granular el cual tiende a formar aglomerados, no se encuentra evidencia de la formación de cintas o nanoribbons característicos de la fase TiO_2 -(B).

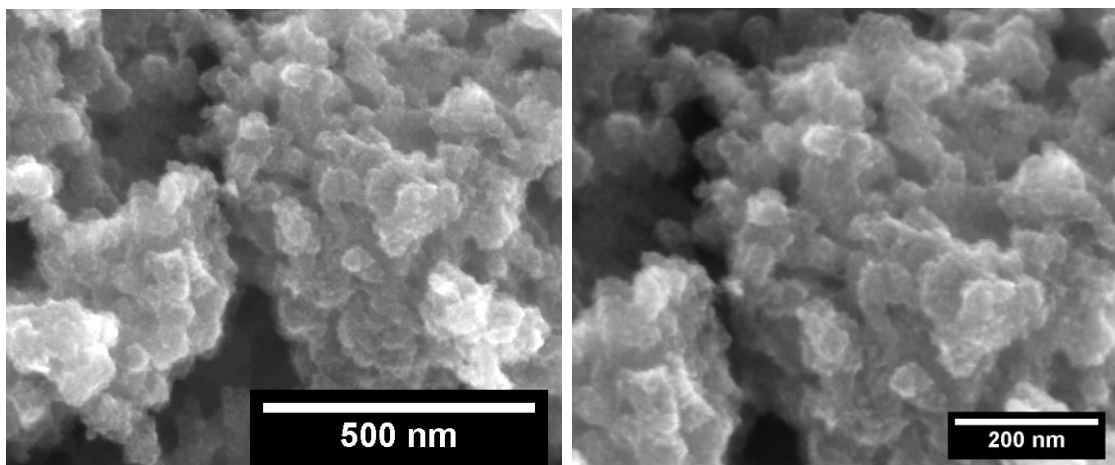


Figura 20. Micrografías del $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME380}$ obtenido mediante método directo por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal con tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ en atmósfera de aire.

3.2.2 Método indirecto

3.2.2.1 Pruebas exploratorias

3.2.2.1.1 Difracción de Rayos X de polvos

Como ya se mencionó en el desarrollo experimental, en la primera aproximación para la preparación de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ se utilizó el reactivo comercial TiO_2 (anatasa), NaOH 5M y se varió la relación molar Na/Ti (6/1 y 10/1). Se generaron 3 materiales identificados como P1, P2 y P3. Cabe mencionar, que una vez obtenidos los resultados para el producto P2, se decidió prolongar el intercambio iónico con HCl de P3 a 12 h (en lugar de 4 h), debido a que se presumía que esta etapa podría ser importante en la formación de la fase bronce $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

En la Figura 21 se presentan los difractogramas correspondientes a las metodologías de síntesis mencionadas. Los materiales P1, P2 y P3 presentan reflexiones que coinciden con los planos cristalinos de TiO_2 fase anatasa con estructura tetragonal (JPCDS 01-089-8485). Adicionalmente, P3 presenta algunas reflexiones correspondientes a la estructura tipo rutilo de TiO_2 . Se puede inferir que las relaciones molares Na/Ti y concentración de la solución alcalina propuestas en P1, P2 y P3 no fueron satisfactorias para la obtención de la fase de interés, TiO_2 -(B) bronce. Por tal motivo, las condiciones de síntesis para estos materiales fueron descartadas.

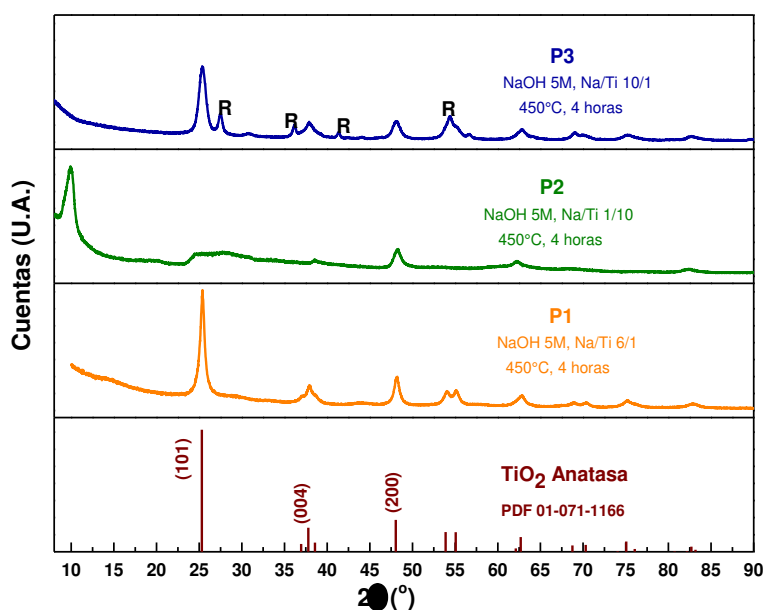


Figura 21. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal, precursor TiO_2 anatasa (comercial) y calcinado a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire a diferentes relaciones molares Na/Ti.

En una siguiente exploración de las condiciones de síntesis, se decidió aumentar la concentración de solución alcalina NaOH 10M y la relación molar NaOH/TiO₂ 30/1, se utilizó anatasa comercial como precursor. En la Figura 22 se despliegan los difractogramas de los productos obtenidos. Los productos P4 400 °C y P4 450 °C presentan las reflexiones de los planos cristalinos (001), (200), (110) y (002); característicos de la estructura monoclinica de la fase TiO₂ (B) bronce (JCPDS 01-074-1940). Fue posible observar que al incrementar la temperatura de calcinación hubo un incremento en la intensidad de las reflexiones y los picos se tornaron ligeramente más agudos (disminución del ancho), lo cual sugiere una mayor cristalinidad del material y crecimiento del cristal. Además, se observa un desdoblamiento o mayor definición de las reflexiones del plano ($\bar{4}01$) a $2\theta \sim 29.8^\circ$, cercano a la reflexión del plano (002) ($2\theta \sim 29.6^\circ$); y del plano ($\bar{6}01$) a $2\theta \sim 44.7^\circ$ cercano a la reflexión del plano (003) ($2\theta \sim 43.6^\circ$).

Como se describió en el párrafo anterior, el patrón de difracción de la muestra P4 guarda relación con el reportado para la fase bronce del dióxido de titanio, TiO₂-(B) (JCPDS 01-074-1940). Sin embargo, la presencia de anatasa no podría descartarse por completo debido a que su contenido podría estar por debajo del límite de detección de la técnica DRX. Además, las reflexiones características de los planos (101) y (200) de la anatasa a $2\theta \sim 25.4$ y 48.1° están muy cercanos a las reflexiones (110) y (020) del TiO₂-(B). Para aclarar esta posibilidad, se evaluó el contenido de anatasa mediante Espectroscopía Raman.

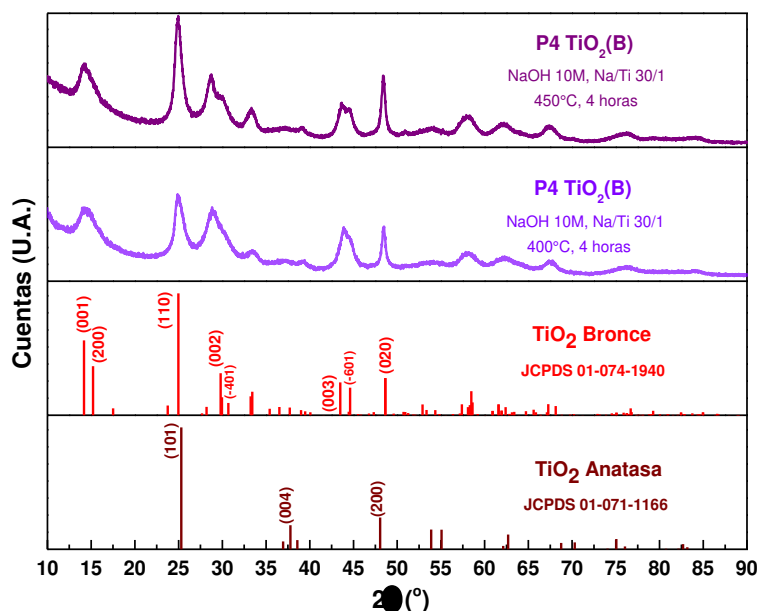


Figura 22. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal, precursor TiO_2 anatasa (comercial) y calcinado a 400°C , 4 h a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire.

Se realizó un experimento similar a lo descrito para la muestra P4 pero ahora utilizando el polvo TiO_2 amorfo ME, a la muestra resultante se le denominó $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$. Los patrones de difracción de este producto de reacción se presentan en la Figura 23. De acuerdo con la base datos de patrones de difracción disponible (PDF-2, Powder Diffraction File), hay varias posibilidades que se ajustan a las reflexiones del material sin calcinar (tratamiento hidrotermal alcalino y lavado con HCl diluido). El patrón de difracción de la muestra después del tratamiento hidrotermal y sin calcinar presenta reflexiones a $2\theta \sim 10.6$ - 10.9 , 24 , 28 y 48° las cuales pueden ser asignadas a la difracción de titanatos del tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1n}$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{H}$) [75]. Dichas reflexiones podrían corresponder al trititanato ácido o hidrogeno trititanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS 36-0654) y al titanato de sodio hidratado $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ambos con estructura cristalina monoclinica (JCPDS 04-018-2801). La reflexión de mayor intensidad a $2\theta \sim 10.64$ - 10.99 puede atribuirse a la difracción del plano (001) del titanato de sodio hidratado la cual

según el patrón de difracción estándar aparece a $2\theta \sim 10.69^\circ$. Esta misma reflexión podría atribuirse al plano (200) del trititanato ácido la cual de acuerdo al patrón de difracción estándar aparece a $2\theta \sim 11.23^\circ$.

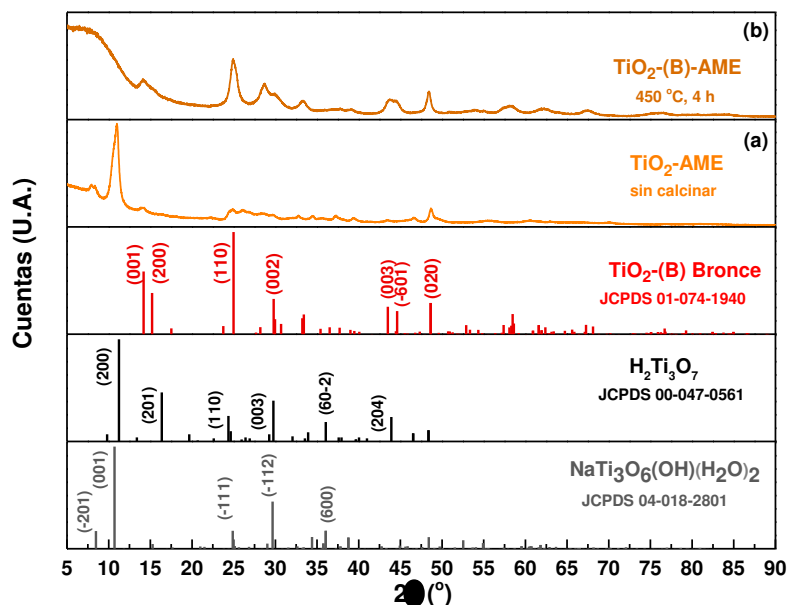


Figura 23. Difractogramas del material TiO₂(B)-AME, preparado a partir del TiO₂ de reacción en microemulsión asistida por hidrotermal (secuencial), (a) sin calcinar y (b) después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

Cabe resaltar que diversos investigadores como Du, G.H. *et al.* [76, 77], Sun, X. and Li [78], Yang, J. *et al.* [79] y Armstrong, A.R. *et al.* [61], han reportado que el producto del tratamiento hidrotermal alcalino puede describirse a través de diferentes estructuras cristalinas y composiciones como H₂Ti₃O₇ [80] y Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ [81], la literatura muestra resultados dispersos, sin embargo la mayor parte de las estructuras y composiciones propuestas coinciden en que exhiben una estructura monoclinica [82]. Los titanatos presentan una estructura monoclinica formada por capas paralelas en

zig-zag de unidades octaédricas de TiO_6 unidas por bordes y vértices. En tales capas se intercalan los iones Na^+ o H^+ [83]. Armstrong, A.R. *et al.* [61] propone que el material que se sintetiza por tratamiento hidrotermal alcalino son titanatos de sodio de fórmula general $\text{Na}_y\text{H}_{2-y}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. El $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ presenta una reflexión característica del plano (100) a $2\theta \sim 9.59^\circ$, el cual puede ser descrito por la distancia interplanar ocupada por el Na^+ entre las capas de la estructura laminar del titanato. El lavado ácido de estos materiales genera hidrógeno titanatos laminados $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ los cuales exhiben características similares al $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y otros miembros de la familia de los hidrogeno titanatos, los cuales son intermediarios importantes en la preparación del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ [83]. En el caso del $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ la reflexión característica corresponde a la difracción del plano (200) a $2\theta \sim 10-11.23^\circ$.

Posterior al tratamiento térmico a 450°C el producto obtenido cristalizó en la fase bronce del dióxido de titanio, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ (JCPDS 01-074-1940) con estructura monoclinica. El material exhibió las reflexiones de los planos característicos (001), (200), (110) y (002) de ésta fase. En la Figura 24 se presenta la estructura $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ en al cual se señalan los sitios intersticiales que pueden ocupar los iones litio [84].

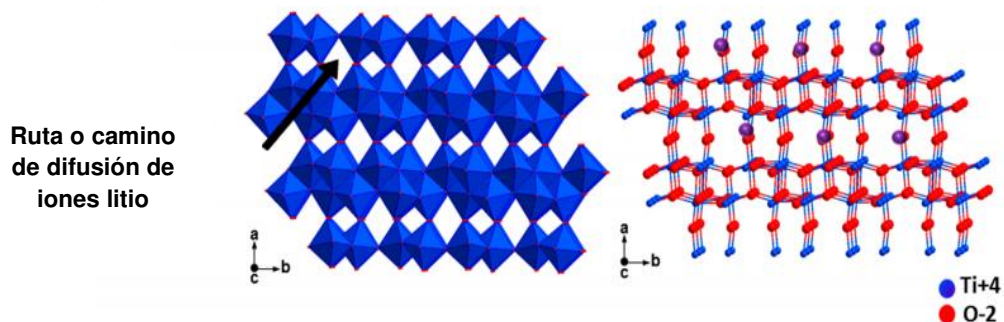


Figura 24. Estructura cristalina TiO_2 -(B) [84].

A partir de los resultados anteriores, se infiere que las condiciones del tratamiento hidrotérmal y de calcinación resultaron efectivas para la obtención de la fase TiO_2 -(B): TiO_2 , solución alcalina NaOH 10M, relación molar 30/1 y tratamiento térmico en atmósfera de aire a 450 °C durante 4 horas, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

3.2.2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS

La morfología de los materiales se inspeccionó mediante microscopía electrónica de barrido y su composición química mediante un análisis por EDX. La Figura 25a presenta las micrografías correspondientes al material P1 derivado de la síntesis hidrotérmal partiendo de TiO_2 anatasa, NaOH 5 M, una relación molar Na/Ti, 6/1 y posterior calcinación a 450 °C, 4 h. Como se observa en la zona analizada, el material está constituido por partículas granulares con alta aglomeración. También se observa la presencia de láminas u hojas en los bordes de los aglomerados. Mediante

EDX se confirmó la presencia de los elementos que constituyen el material: titanio y oxígeno. Es importante señalar que no se detectaron señales de sodio o cloro (tratamientos alcalino y ácido) en el espectro de EDX, lo que indica que dichos elementos fueron removidos del material durante los lavados exhaustivos.

La Figura 25b presenta las micrografías correspondientes al material P2 derivado de la síntesis hidrotermal partiendo de TiO_2 anatasa, NaOH 5M, una relación molar Na/Ti, 10/1 y posterior calcinación a 450 °C, 4 h. Como se observa en la zona analizada, al incrementar la relación molar Na/Ti, el material presenta una microestructura fibrosa, además de hojas o laminillas. Mediante EDX se confirmó la presencia de los elementos que constituyen el material: titanio y oxígeno, además se detectó sodio procedente del tratamiento alcalino. Es evidente la necesidad de realizar un ajuste en el número de lavados con el fin de remover o eliminar por completo dicho elemento.

La Figura 25c presenta las micrografías correspondientes al material P3 derivado de la síntesis hidrotermal partiendo de TiO_2 anatasa, NaOH 5M, una relación molar Ti/Na, 1/10 y posterior calcinación a 450 °C, 4 h. El tiempo de intercambio iónico con HCl fue de 12 h a diferencia de 4 h en el material P2. El material presenta una microestructura de agregados fibrosos constituidos por titanio y oxígeno de acuerdo a los resultados de análisis por EDXS.

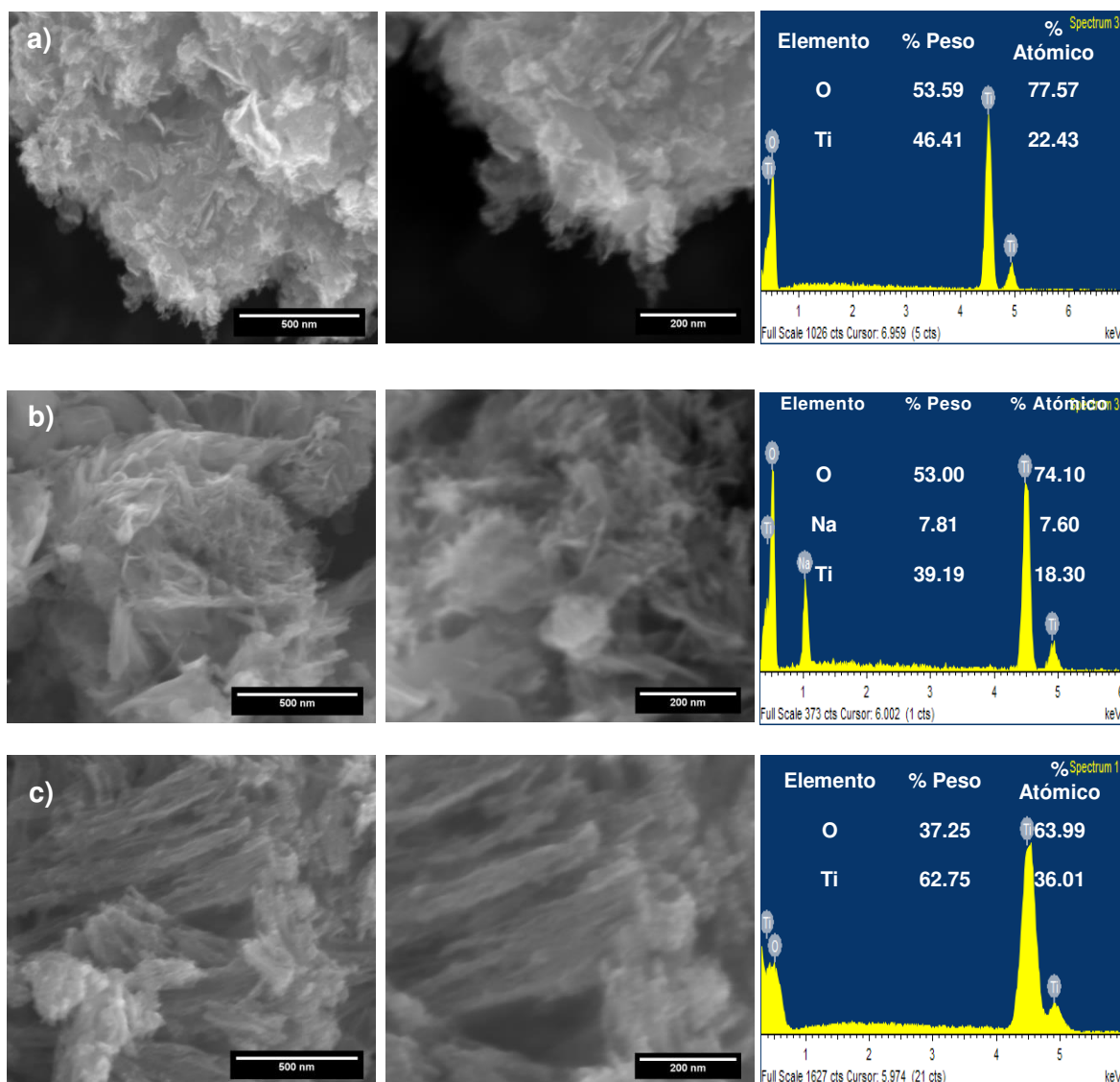


Figura 25. Micrografías de SEM de material obtenidos mediante síntesis hidrotermal: precursor TiO_2 anatasa (comercial), NaOH 5M, a) Na/Ti, 6/1, b) Na/Ti, 10/1 y c) Na/Ti 6/1 intercambio iónico con HCl durante 12 h. Todas las muestras fueron calcinadas a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

La Figura 26a presenta las micrografías correspondientes al material P4 derivado de la síntesis hidrotermal partiendo de TiO_2 anatasa, NaOH 10M, una relación molar Na/Ti, 30/1 y posterior calcinación a 400 °C, 4 h. El análisis por microscopía de barrido, revela la formación de estructuras unidimensionales (1D) en forma de cintas o fibras, las cuales presentan una distribución de tamaño amplia, su ancho oscila entre

23 a 150 nm y sus longitudes entre 300 a 3000 nm. Mediante EDX se confirmaron los elementos constituyentes de este material: titanio y oxígeno, cuyos valores en % en peso y atómico son cercanos a los valores nominales del TiO_2 (Ti: 59.93 % y O: 40.07% en peso; Ti: 33.33 % y O: 66.66% atómico). Las variaciones % en peso y atómico podrían adjudicarse a la naturaleza semicuantitativa del análisis por EDXS. Es evidente que no se detectaron trazas de sodio ni cloro, por lo que los lavados realizados resultaron efectivos para la remoción de estos elementos.

La Figura 26b presenta las micrografías correspondientes al material P4 derivado de la síntesis hidrotermal partiendo de TiO_2 anatasa, NaOH 10M, una relación molar Na/Ti, 3/10 y posterior calcinación a 450 °C, 4 h. Al igual que P4 400 °C, el material obtenido presenta una estructura unidimensional (1D) en forma de cinta, las cuales presentan una distribución de tamaño amplia, su ancho oscila entre 30 y 180 nm, su longitud entre 300 y 3600 nm. Comparando los tamaños de las cintas o fibras (nanoribbon) obtenidas a 400 y 450 °C, se asume que al incrementar la temperatura se promueve el crecimiento de dichas estructuras. Lo cual es concordante con los resultados de DRX, los cuales indicaron que al incrementar la temperatura se observan picos ligeramente más agudos (disminución del ensanchamiento) y más intensos, lo que sugiere crecimiento de los cristales. El análisis EDX confirmó la composición química del material, el cual está constituido por titanio y oxígeno.

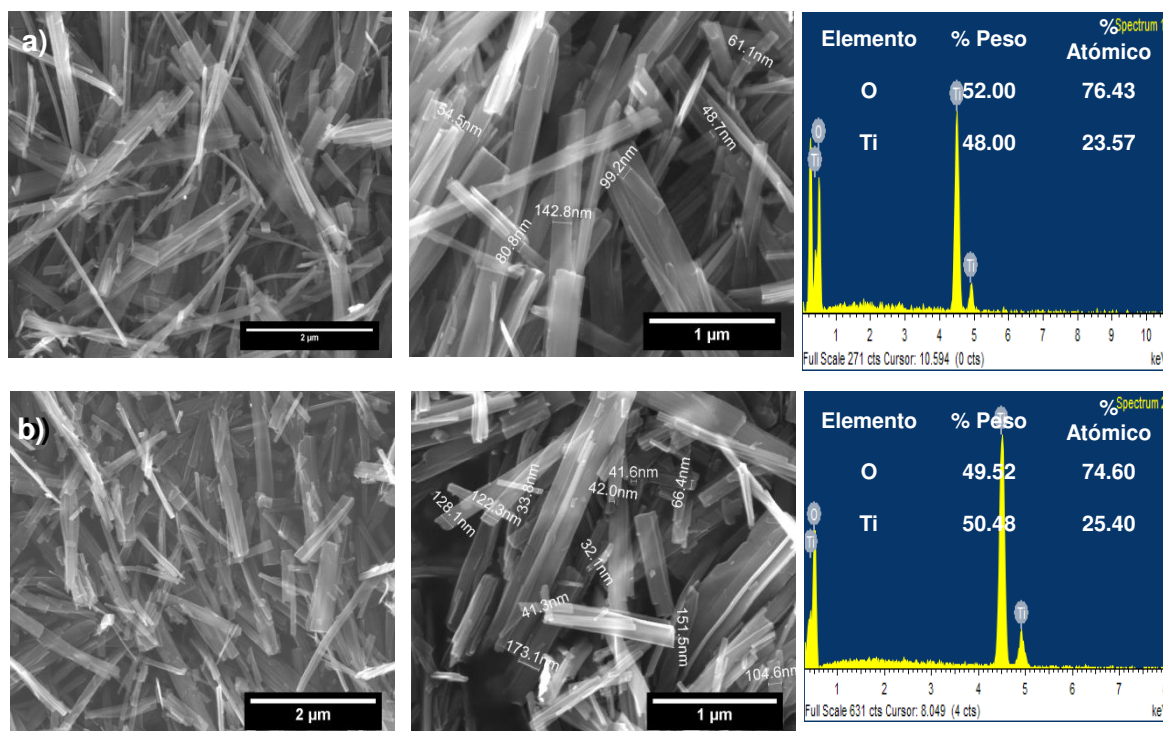


Figura 26. Micrografías de SEM del material P4 obtenidos mediante síntesis hidrotermal: TiO_2 anatasa (comercial), NaOH 10M, Na/Ti, 30/1, calcinado a a) 400 °C y b) 450 °C durante 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

En la Figura 27 se exhiben las micrografías adquiridas para el producto TiO_2 -(B)-AME con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire. La observación por SEM revela la formación de estructuras unidimensionales (1D) con una morfología de cintas o fibras, con una longitud en un intervalo de 181 a 2000 nm y un ancho de 23.5 a 202 nm. El tamaño del diámetro o ancho promedio es de 94 nm y un largo de 1100 nm (1.1 μ).

Los resultados del análisis por EDX confirman los elementos constituyentes de este material: titanio y oxígeno. No se detectó la presencia de sodio, lo que permite concluir que todo el sodio fue intercambiado o removido durante el lavado con ácido diluido.

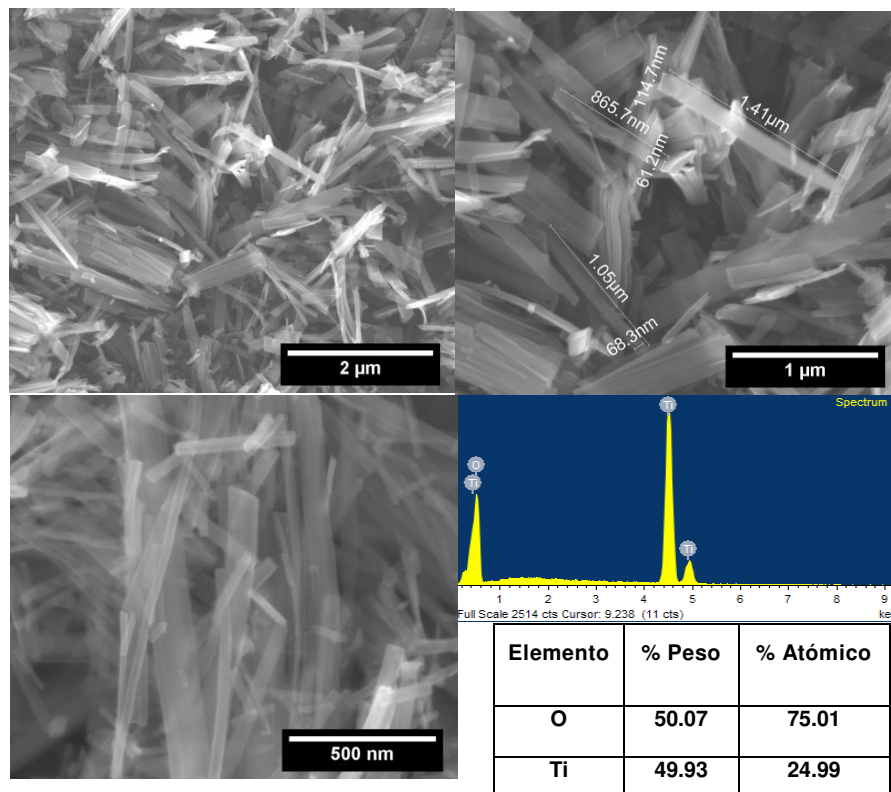


Figura 27. Micrografías del TiO_2 obtenido por reacción en microemulsión asistida por hidrotermal (secuencial), con tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ en atmósfera de aire, identificado como $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$.

3.3 Preparación de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ a partir de diferentes precursores

En esta sección se exponen de manera conjunta los resultados de diversas muestras obtenidas por ambos métodos: directo e indirecto. Es importante recordar que éstos difieren en el tipo precursor o fuente de titanio empleado, en el método directo se utiliza una microemulsión O/W de Ti y en el indirecto un TiO_2 amorfo o cristalino. Se presenta la información agrupada de esta manera con la finalidad de poder analizar y comparar con mayor claridad las características y propiedades de los materiales obtenidos en cada caso. Para tal efecto, se efectuó una serie de caracterizaciones que incluyen: difracción de Rayos X, espectroscopia Raman,

propiedades texturales, microscopía electrónica de barrido y transmisión, voltamperometría cíclica y pruebas de carga/descarga.

Las muestras preparadas se identificaron en función del precursor utilizado como: 1) $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ (preparado a partir de anatasa comercial), 2) $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ (preparado a partir de TiO_2 amorfo ME), 3) $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y 4) $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ (preparado a partir de una microemulsión O/W con 2-etilhexanoato de titanio (IV), relación molar $\text{NaOH} / \text{TiO}_2$ 30/1 y 238/1, respectivamente).

3.3.1.1.1 Difracción de Rayos X de polvo

La difracción de rayos X se llevó a cabo para estudiar la estructura cristalina de las muestras; la identificación de fase se realizó comparando la posición del pico de difracción con el patrón de difracción de la ficha cristalográfica (JCPDS) del ICDD. Los difractogramas de los precursores de titanio (en polvo) se muestran en la Figura 28. La anatasa comercial muestra la presencia de picos característicos de la estructura de fase anatasa tal como se indica en JCPDS 01-071-1166. El patrón XRD de TiO_2 amorfo ME, mostró picos anchos que indican que el material es amorfo.

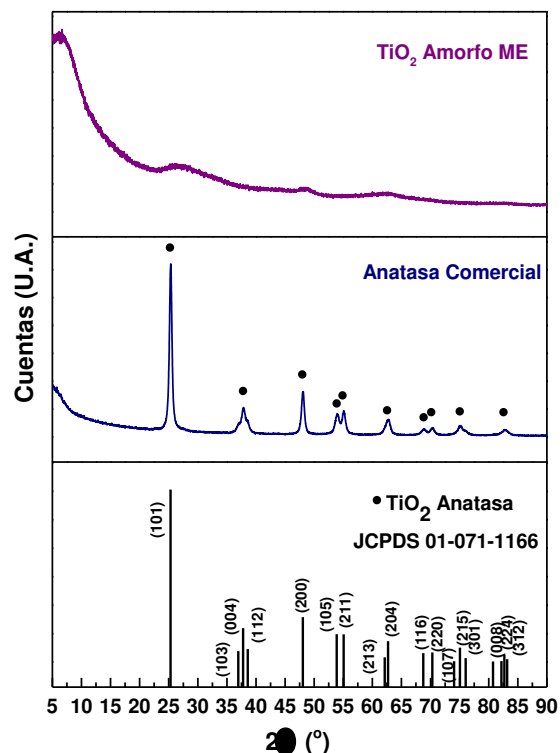


Figura 28. Difractogramas de los precursores en polvo para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

Los patrones de XRD de los productos de reacción sintetizados por hidrotermal y calcinados a 450 °C durante 4 h usando diferentes precursores se muestran en la Figura 29. Los patrones XRD de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ concuerdan bien con el patrón de referencia para $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ con una estructura cristalina monoclinica (JCPDS # 01-074-1940). De los resultados anteriores, se puede concluir que los materiales cristalizaron principalmente en la estructura de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$. Estos resultados confirman la capacidad de producir $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ a partir de un precursor alternativo: una microemulsión de titanio (O/W), que tiene la ventaja de no tener que sintetizar en una etapa previa el TiO_2 para usarlo como precursor en el tratamiento hidrotermal. Esto demuestra que el método hidrotermal mediado por microemulsión

propuesto es viable para obtener $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ en una sola etapa. Sin embargo, la presencia de la fase anatasa no puede descartarse por completo, ya que su bajo contenido podría no ser detectado por XRD. Además, las dos señales principales / planos cristalográficos (101) y (200) de anatasa están muy cerca de los picos (110) y (020) de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, respectivamente. Como se puede observar, el patrón de XRD de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ corresponde a un material policristalino donde las señales más importantes se pueden asignar a los planos cristalinicos (101), (004) y (200) de TiO_2 con una estructura tetragonal conocida como anatasa fase (JCPDS # 01-071-1166).

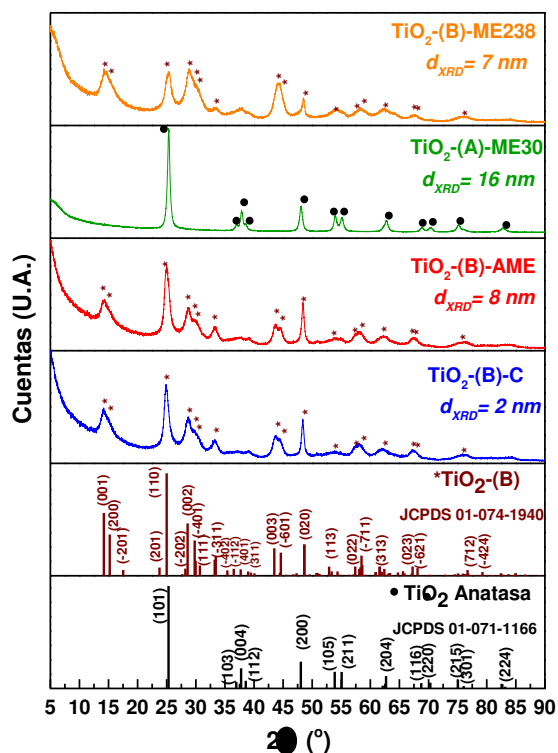


Figura 29. Difractogramas de las muestras obtenidas mediante tratamiento hidrotermal y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire: $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ and $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$.

El tamaño medio de cristalito (d_{XRD}) se estimó mediante la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión a la intensidad más alta, en la reflexión del plano (110) para las muestras que cristalizaron en estructura monoclinica y la reflexión (101) para la muestra con estructura tetragonal. Los tamaños de cristalitos promedio están en el rango nanométrico con 2, 8, 16 y 7 nm para muestras de $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$, respectivamente. El tamaño del cristal producido por la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ fue menor en comparación con el obtenido por la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, lo cual sugiere que la microemulsión formada por la fase oleosa, el surfactante y el agua podría influir en el crecimiento de las partículas. Se presume que podrían limitar el crecimiento del tamaño de partícula. Lu C. et al. prepararon TiO_2 nanométrico por vía hidrotermal mediada por microemulsión, demostraron que la proporción aceite/agua afecta significativamente el tamaño de partícula. Al aumentar la proporción aceite/agua se observaron una disminución en el tamaño de partícula además de un aumento en el área superficial de los materiales preparados [85]. Se ha reportado que el tamaño de la micela inversa (microemulsión agua/aceite) depende de la cantidad de agua contenida en la microemulsión. Una vez que se incrementa la relación aceite/agua, el tamaño de la micela inversa se reduce respectivamente. Por tanto, el crecimiento de las partículas está limitado por el tamaño de las micelas [86] en la microemulsión.

Cabe señalar que al comparar el tamaño del cristal de las muestras $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$, el tamaño del cristal disminuye con el aumento de la relación molar NaOH/TiO_2 , a un valor muy similar al obtenido para la muestra de $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$. Debe destacarse que inicialmente se probaron relaciones molares de NaOH/TiO_2 inferiores y soluciones de NaOH de diferentes concentraciones; sin embargo, bajo esas

condiciones se obtuvo la fase de anatasa, de acuerdo a los resultados de XRD. Por lo tanto, la relación molar de NaOH/TiO₂ y concentración de NaOH son factores clave para la formación de la fase de bronce de TiO₂.

3.3.1.1.2 Espectroscopía Raman

Fue necesaria realizar una caracterización adicional para confirmar la pureza de la fase sintetizada. Otra técnica ampliamente utilizada para caracterizar los diversos polimorfos de TiO₂ es la espectroscopía Raman. El TiO₂ anatasa, exhibe seis modos activos en Raman: el más intenso a 144 cm⁻¹ y los otros cinco a 197, 399, 513, 519 y 639 cm⁻¹. El TiO₂-(B) presenta dieciocho modos son activos en Raman: 123 es el modo más intenso, con otros modos más débiles en 145, 161, 172, 196, 242, 292, 362, 405, 434, 469, 545, 631, 659 y 864 cm⁻¹, entre otros. Si la vibración de 145 cm⁻¹ aumenta, sugiere la presencia de anatasa cuyo pico más intenso se encuentra en 144 cm⁻¹ [87].

Beuvier T. et al informó previamente que la relación anatasa-TiO₂-(B) se puede determinar fácilmente mediante espectroscopía Raman [87]. Esta técnica muestra una sensibilidad siete veces mayor para la anatasa que la detección de TiO₂-(B) en comparación con el método electroquímico, sin mencionar que debido a la fuerte superposición de los dos picos principales de anatasa con los de TiO₂-(B), XRD no es la técnica más apropiada para este propósito. Al ajustar la intensidad relativa de la señal a 123 cm⁻¹ TiO₂-(B) y la señal doble a 144-145 cm⁻¹ anatasa/TiO₂-(B) se demostró que el análisis de espectros Raman permite una cuantificación precisa de la relación anatasa/TiO₂-(B) [87].

Para realizar un análisis representativo, se realizó un mapeo Raman en un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en cada muestra: adquiriendo varios espectros de diferentes zonas de la muestra y luego a partir de estos resultados se obtuvieron los espectros promedio de Raman. La cuantificación de anatasa se determinó mediante espectroscopía Raman de acuerdo con la relación propuesta por Beuvier T. et al 2009: % anatasa = $y / (6.2 - 5.2y)$ donde $y = I_A / (I_A + I_B)$, I_A y I_B = son las áreas de los picos Raman a 144 y 123cm^{-1} de anatasa y $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, respectivamente [87]. La deconvolución de estos picos Raman se realizó utilizando el software AAnalyzer® desarrollado por Herrera-Gómez, A. (Copyright 2009 de Cinvestav No. 03-2009-051511163200-01).

La Figura 30 exhibe el espectro de Raman promedio; para fines comparativos, las intensidades se normalizaron. Los resultados sugieren que el $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ es la fase principal en la mayoría de las muestras. En las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ se obtuvo una mezcla de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y anatasa, el contenido de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ es 92, 89 y 82 % en peso, respectivamente; el resto corresponde al contenido de anatasa (Tabla 9). Comparando las intensidades relativas del pico de anatasa de 144 cm^{-1} , la muestra de $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ exhibió la mayor intensidad, lo cual sugiere una mayor cantidad de anatasa; seguido en orden de intensidad ascendente por $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$. Mientras que para el $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ sólo se obtuvo la fase de anatasa, esto puede asociarse al efecto de dilución de la concentración alcalina cuando se utiliza una microemulsión O/W como precursor. La espectroscopía Raman resultó ser una técnica adecuada para la detección de polimorfos de dióxido de titanio, específicamente $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y anatasa.

Los resultados obtenidos a partir de espectroscopía Raman sugieren que existe un efecto en la naturaleza cristalina de los productos de reacción en función de los precursores empleados. Dicho efecto puede estar relacionado con la cristalinidad del precursor, aparentemente usando un material de partida cristalino (fase de anatasa), preferiblemente se transforma a fase $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, en comparación cuando se usa como precursor TiO_2 amorfo. Este efecto es más notorio en las muestras obtenidas a partir de anatasa y TiO_2 amorfo, las cuales se obtuvieron bajo las mismas condiciones de síntesis y posterior calcinación, la única variación fue el tipo de precursor utilizado (distinta cristalinidad).

Tabla 9. Contenido de anatasa y $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ mediante Espectroscopía Raman de: $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ and $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$.

Muestra	Anatasa % (144 cm^{-1})	$\text{TiO}_2\text{-(B)}$ % (123 cm^{-1})
$\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$	7.86	92.14
$\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$	11.31	88.69
$\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$	100	-
$\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$	17.84	82.16

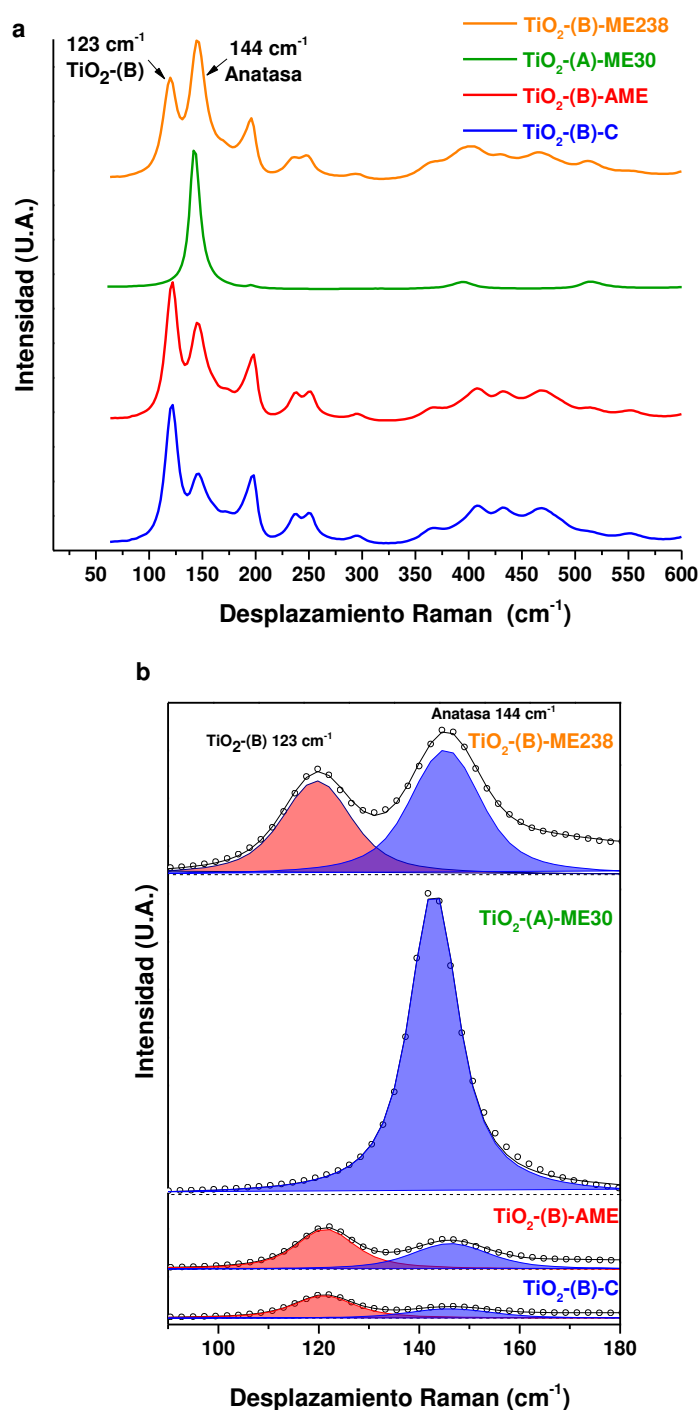


Figura 30. a) Espectro Raman: $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$. Los espectros fueron desplazados en el eje vertical para una mejor visualización. b) Deconvolución de los picos 123 y 144 cm^{-1} usados para determinar la relación $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{anatasa}$, respectivamente. Condiciones de trabajo: láser con una longitud de onda de 532 nm , potencia del haz láser 10% , acumulaciones 5 , tiempo de exposición-integración 2 s y objetivo $50\times$.

3.3.1.1.3 Propiedades Texturales

En la Figura 31a se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras tratadas térmicamente: $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$. La forma de la isoterma de adsorción/desorción está relacionada con la textura del sólido, en este sentido, las isotermas se identifican como una mezcla de tipo II y IV para las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ y tipo III-IV para $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ muestra, características de materiales mesoporosos (IUPAC). El área de superficial específica BET (Brunauer-Emmet-Teller) de las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ es 68.5, 58.5, 94.6 y 27.9 m^2/g , respectivamente. El valor de área de superficial más alto fue para la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-ME30}$ lo cual se atribuye a la mezcla de estructura granular y nanoribbons del material, probablemente debido a la porosidad de las partículas intra e intergranulares. El tamaño promedio de poro calculado por BJH (Barrett-Joyner-Halenda) varía en el rango de 11.6 a 31.8 nm, que está relacionado con materiales mesoporosos (tamaños de poro entre 2 y 50 nm). Los resultados del análisis BET y BJH de los productos se resumen en la Tabla 10.

En la Figura 31b se presenta la distribución de tamaño de poro menor a 11 nm para las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$. La muestra $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ presenta mayor amplitud en la distribución, entre 7 y 20 nm, con el máximo cercano a 10 nm.

Tabla 10. Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2 : área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para las muestras tratadas térmicamente: TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME, TiO_2 -(A)-ME30 and TiO_2 -(B)-ME238.

Muestra	Area Superficial BET (m ² /g)	Tamaño de poro BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
TiO_2 -(B)-C	68.5	11.6	0.20
TiO_2 -(B)-AME	58.5	13.1	0.19
TiO_2 -(A)-ME30	94.6	24.2	0.57
TiO_2 -(B)-ME238	27.9	31.8	0.22

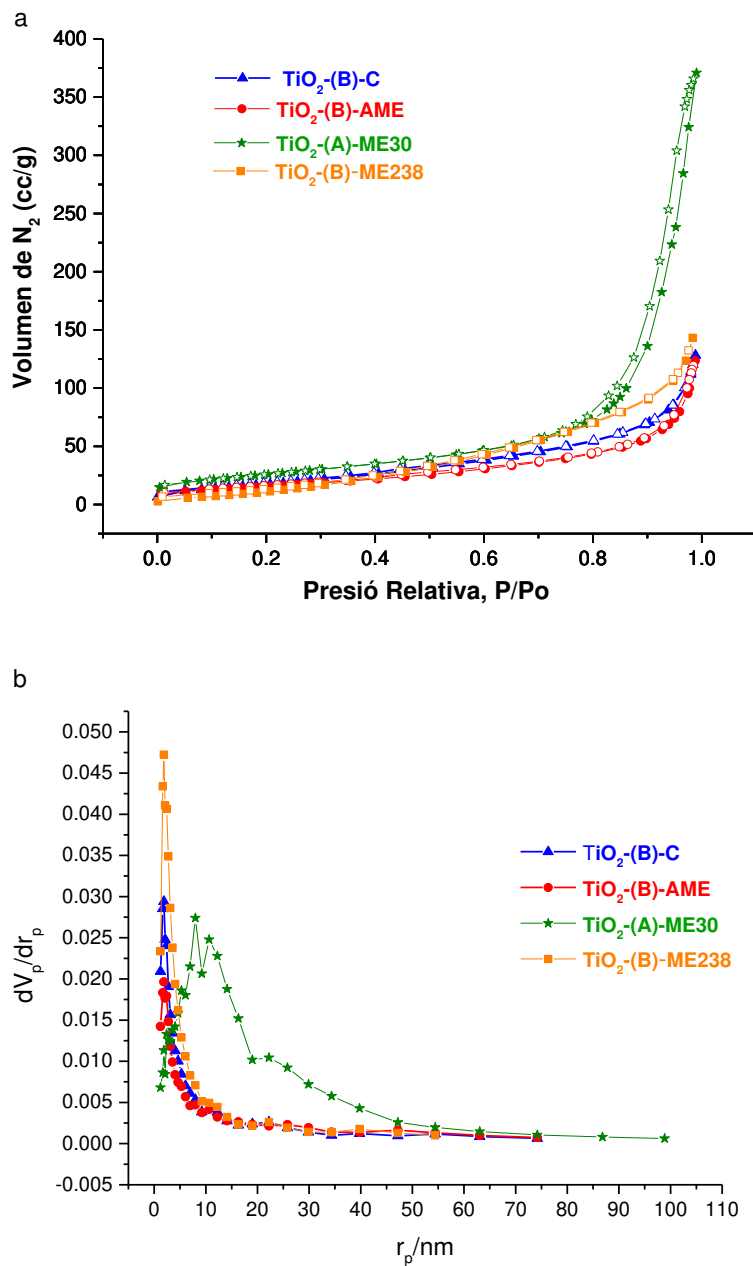


Figura 31. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras tratadas térmicamente: TiO₂-(B)-C, TiO₂-(B)-AME, TiO₂-(A)-ME30 y TiO₂-(B)-ME238. Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isothermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.

3.3.1.1.4 Microscopía electrónica

3.3.1.1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS

La morfología y el tamaño de los polvos precursores se examinaron mediante SEM. La Figura 32 presenta micrografías SEM de polvo de anatasa comercial y polvo de TiO_2 amorfo ME como precursores. El polvo de anatasa comercial está compuesto por partículas granulares que forman aglomerados; el tamaño de partícula es de alrededor de 40 a 50 nm. El TiO_2 amorfo ME tiene una morfología no definida, ligeramente granular.

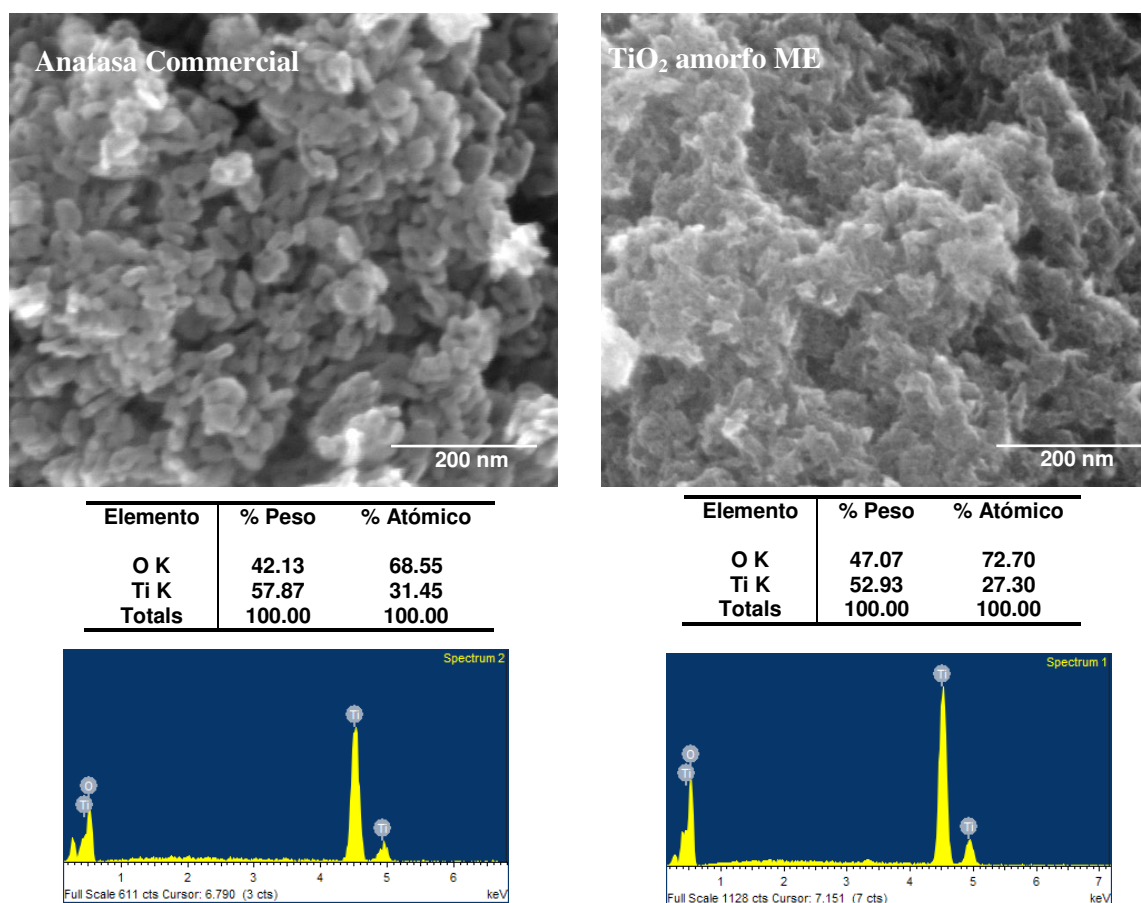


Figura 32. Micrografías de SEM y análisis químico mediante EDXS de los precursores empleados para la obtención de TiO_2 -(B).

El análisis por SEM de polvos tratados por hidrotermal y térmicamente, los espectros EDXS y la distribución del tamaño de partícula se presentan en la Figura 33 y Figura 34. Las micrografías revelan, que partículas granulares de TiO_2 se transformaron en nanoribbons los cuales se aglomeran formando manojos de estructuras 1-D, como lo indican las imágenes de las muestras TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME y TiO_2 -(B)-ME238 presentadas en la Figura 33a-c. Las cintas o nanoribbons son muy delgados y parecen ser transparentes haz de electrones del SEM; el apilamiento de los nanoribbons hace que sea difícil observar esta característica. La transparencia (que sugiere un grosor pequeño) se puede ver más claramente en las áreas indicadas por las flechas en la Figura 33a y b. También es importante mencionar que no se detectan partículas con la morfología del precursor (granular). La muestra de TiO_2 -(A)-ME30 presenta partículas granulares, que aparentemente tienden a ensamblarse para formar cintas o nanoribbons, como puede verse en las imágenes de la Figura 33d, el diámetro promedio de dichas partículas es de 14.70 nm (Figura 34c). La muestra TiO_2 -(B)-C se caracteriza por nanoribbons con una longitud de 1.10 a 12.99 μm y ancho de 10.10 a 232.9 nm, la longitud y el ancho promedio son 5.52 μm y 75.23 nm, respectivamente; como se expone en el histograma de distribución de tamaños (Figura 33a). En el caso de la muestra TiO_2 -(B)-AME, la morfología similar, formada por nanoribbons con una longitud de 0.84 a 10.79 μm y un ancho de 21.40 a 204 nm. El tamaño promedio de los nanoribbons TiO_2 -(B)-AME es de 3.80 μm de longitud y 73.71 nm de ancho (Figura 33b). Cabe mencionar, que la muestra de TiO_2 -(B)-AME exhibe nanoribbons ligeramente más delgados en comparación con los de la muestra de TiO_2 -(B)-C. La muestra de TiO_2 -(B)-ME238 tiene una morfología similar a las muestras anteriores; posee nanoribbons con una longitud de 5.24 a 100 μm y de 29.70 a 265.90 nm de ancho. El tamaño promedio de los nanoribbons TiO_2 -(B)-ME238 es de 34 μm de longitud y 94.82 nm de ancho (Figura 33d). Haciendo una comparación entre todas las

muestras, respecto a su longitud, es notable que la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ exhibió los nanoribbons de mayor longitud, hasta 100 μm . Este efecto es el resultado de la reacción entre microemulsión O/W que contiene titanio y los pellets de NaOH, es decir, tanto el medio altamente básico como los componentes de la microemulsión (aceite, agente tensioactivo y agua) podrían ser responsables de esta característica. Esto sugiere que teniendo nanoribbons más largos, sus dimensiones están más cerca de un material en bulto; por lo tanto, se espera que afecte el comportamiento electroquímico. Según lo informado por Liu et al. 2013 [65], la capacidad aumenta al reducir las dimensiones de los materiales cristalinos a nanoescala, es decir, el material en bulk exhibirá una menor capacidad en comparación con la de los nanomateriales. En esta misma publicación indican que el $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ nanométrico puede intercalar mayor cantidad de iones litio y por tanto su aumentar su capacidad en ~20-30 % en comparación al mismo material a nivel micrométrico o bulk. A nanoescala, una mayor proporción del material está en la región cercana a la superficie donde está sujeta a distorsiones estructurales. Estas distorsiones se han relacionado con un mayor almacenamiento de litio por ejemplo en los nanotubos de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ [88].

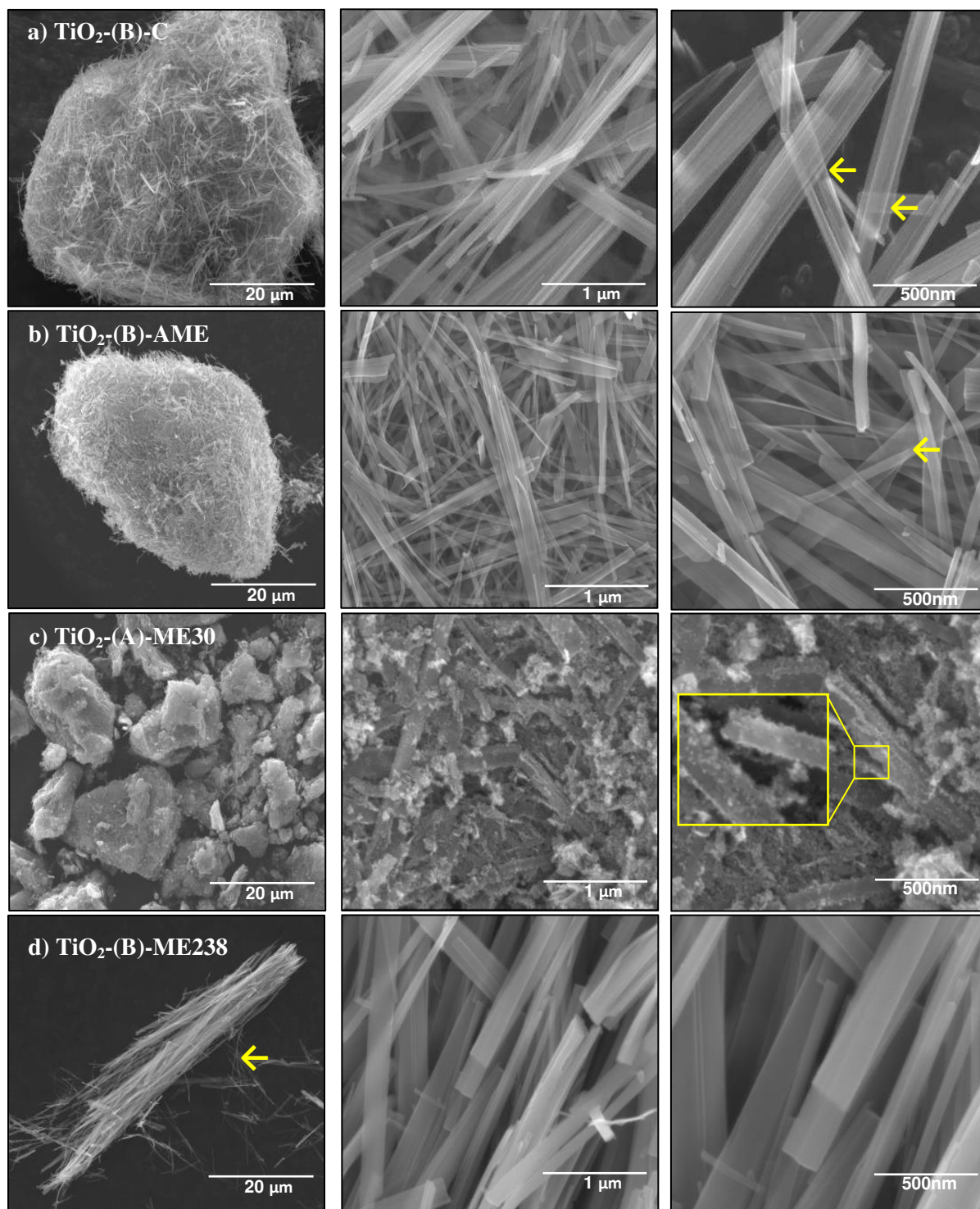


Figura 33. Micrográficas de SEM de las muestras: a) TiO₂-(B)-C, b) TiO₂-(B)-AME; c) TiO₂-(A)-ME30 y d) TiO₂-(B)-ME238.

Con el fin de confirmar la composición química y asegurar la eliminación del sodio (Na) durante el proceso de lavado con HCl, se realizó un análisis EDXS. La ausencia de sodio en los espectros de EDXS sugiere que los iones de Na^+ del tratamiento hidrotérmico se eliminaron de manera efectiva mediante intercambio iónico con H^+ y proceso de lavado con agua, Figura 33a-d. Los resultados de EDXS revelan que todas las muestras constan de dos elementos: titanio (Ti) y oxígeno (O), los valores porcentuales en peso para estos elementos, son muy cercanos a los valores nominales para el TiO_2 (Ti: 59.93 % y O: 40.07% en peso).

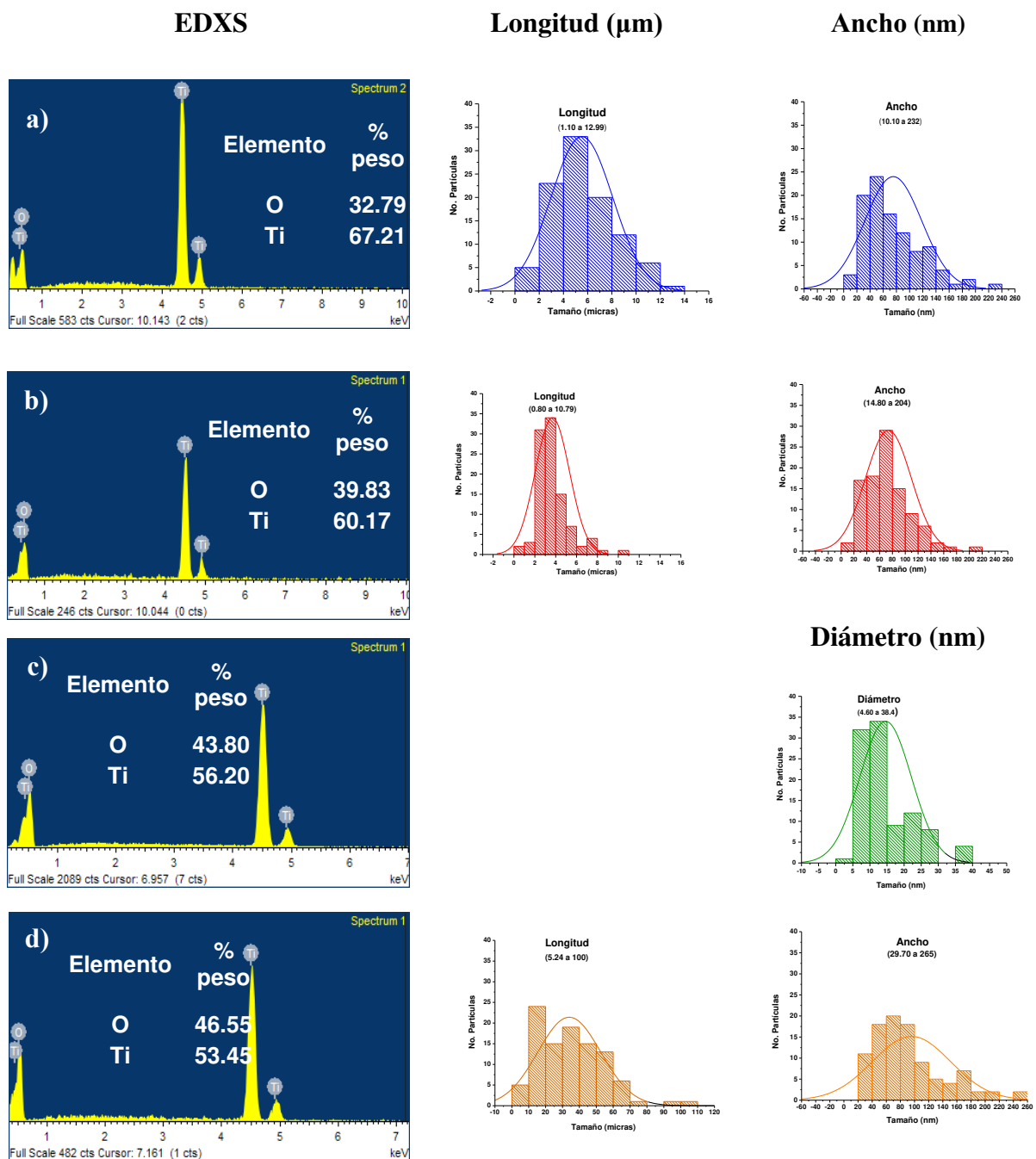


Figura 34. Análisis químico por EDXS y distribución de tamaño de partícula de las muestras: a) $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, b) $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$; c) $\text{TiO}_2\text{-A-ME30}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$.

3.3.1.1.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)

Por otro lado, la Figura 35 presenta micrografías TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ -AME. Como se observa, las imágenes exhiben nanoribbons; las distancias entre las franjas confirman la cristalinidad de la muestra. Los nanoribbons muestran una estructura laminar, característica del trititanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) que se transforma térmicamente en $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, según lo informado por Zhu et al. 2011 [83]. Las distancias interplanares ~ 3.6 , 3.4 y 6.4 Å corresponden con las de los planos (hkl) (110), (002) y (001) del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ con estructura monoclinica (JCPDS # 01-074- 1940). El espacio interplanar ~ 3.49 Å corresponde con el plano (hkl) (101) de la fase anatasa (JCPDS 01-071-1166). En general, los resultados de TEM confirman la coexistencia de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y fase de anatasa, como se demostró mediante los resultados de la espectroscopía Raman, discutidos previamente.

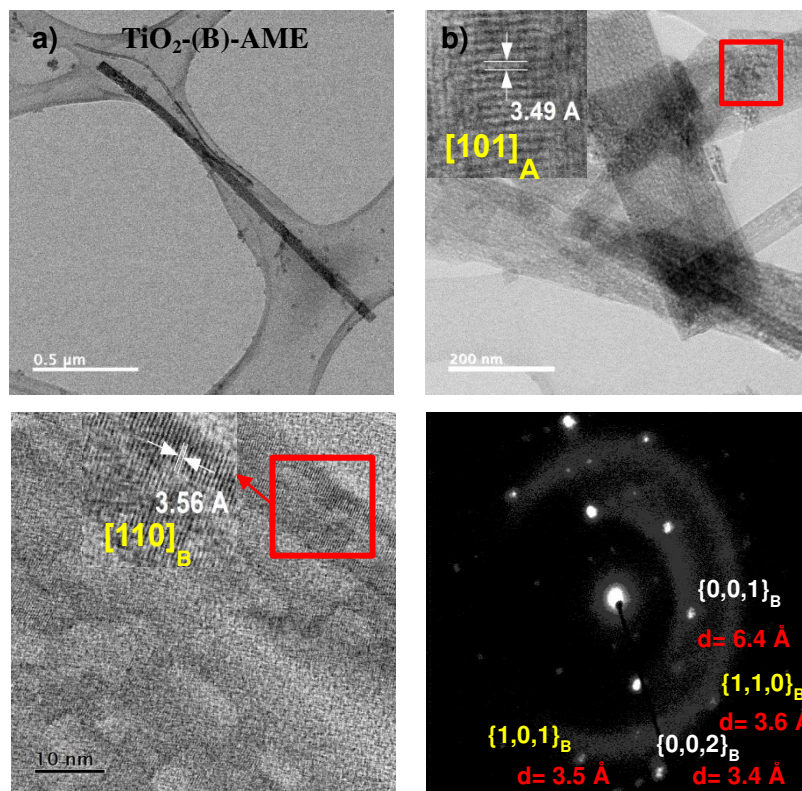


Figura 35. Micrografías de TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ a) cinta de 1.8 μm de largo b) HRTEM, recuadro cristales de anatasa, c) imagen HRTEM cintas de fase bronce, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, d) patrón de difracción de electrones, SAED.

3.3.1.1.5 Voltamperometría Cíclica

El desempeño electroquímico de los materiales se evaluó en semiceldas de litio. La Figura 36 presenta las curvas de voltametría cíclica (CV) de las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ entre 0.5 y 3.5 V a una velocidad de exploración de 0.1 mV/s vs Li/Li^+ . Hay dos pares de picos en cada voltamperograma, lo que es coherente con informes anteriores [89]. Exhibe una pequeña capacidad irreversible y una diferencia relativamente pequeña entre el primer y el segundo ciclo. Este fenómeno podría

explicarse por el hecho de que los nanoribbons de TiO_2 tienen canales paralelos accesibles, que siguen la dirección [001], en las que los iones de litio pueden acomodarse sin ninguna distorsión notable de la estructura [90]. El pico anódico de $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ (Figura 36a) consiste en hombros que también se mencionan en informes anteriores y se atribuye a los procesos de extracción de Li asociados a diferentes sitios. La observación de un par de picos alrededor de 1.7 y 2.1 V con hombros mal definidos (denotados como pico A), es el comportamiento típico esperado para la difusión en estado sólido de la intercalación de litio en anatasa. Los picos localizados alrededor de 1.45 y 1.75 V (denotados como B) corresponden al comportamiento pseudocapacitivo característico del almacenamiento de litio en $\text{TiO}_2\text{-(B)}$. El perfil del voltamperograma cíclico de $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ (Figura 36b) muestra un par de picos catódico/anódico ligeramente pronunciados, alrededor de 1.7/2.0 V (denotados como A), atribuidos a la transición reversible de iones de litio en anatasa. Además, un par de picos con potenciales en el rango de 1.3/1.75 V (denotado como B) se pueden asignar a la oxidación/reducción del par redox $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ [89]. El mecanismo de intercalación/desintercalación de iones litio en el $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ es diferente a los otros tipos de polimorfos de TiO_2 , lo cual tiene su origen en la diferente estructura cristalina de este material que da como consecuencia un menor potencial redox del par $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. En Figura 37 se presenta las estructuras cristalinas de anatasa y $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

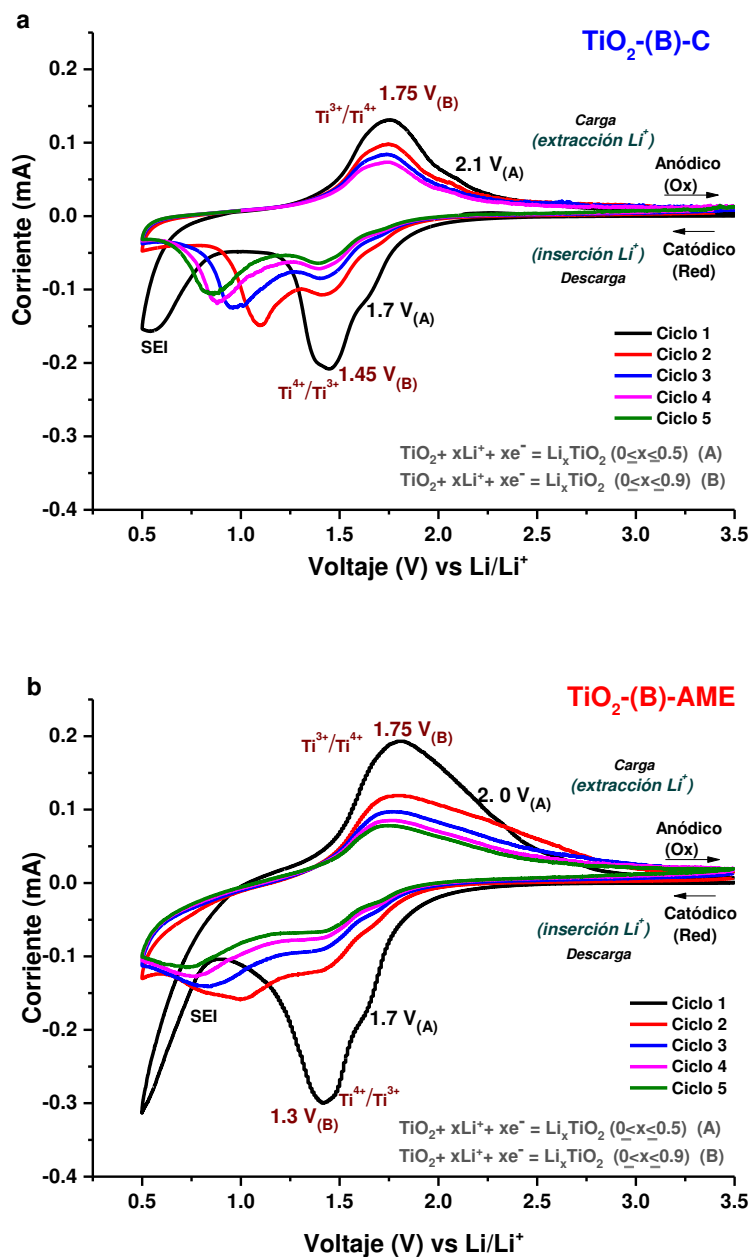


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos (CV) de las muestras a) $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en una ventana de potencial de 0.5 y 3.5 V. Los picos identificados como A y B hacen referencia a los eventos redox promovidos por la fase anatasa y bronce, respectivamente.

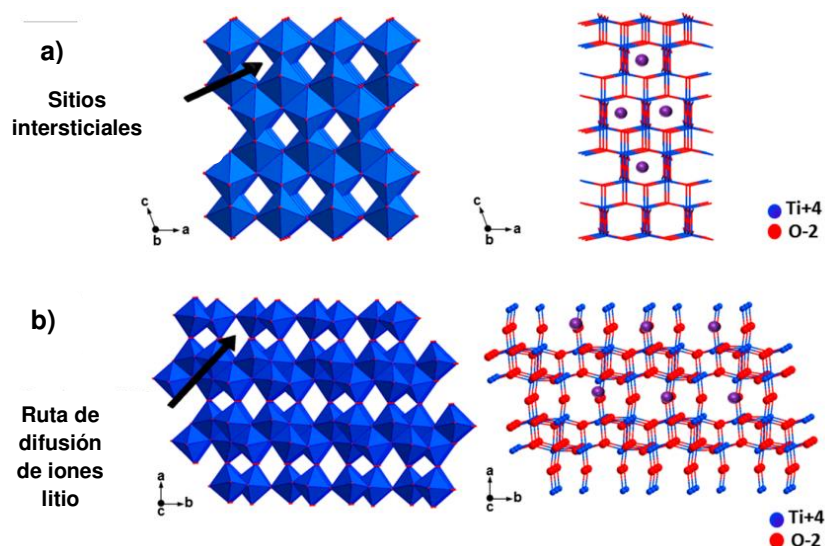


Figura 37. Estructuras cristalinas de a) anatasa y b) TiO_2 -(B). Las flechas indican los sitios intersticiales en donde se pueden intercalar iones litio [84].

3.3.1.1.6 Pruebas de ciclos carga/descarga

La Figura 38a muestra los perfiles de carga-descarga de los ciclos 1^º y 10^º entre 1.0 y 3.0 V a una tasa de descarga de C/10. Dos mesetas de potencial (~ 1.51 y 1.62 V) se presentan en el primer proceso de descarga de inserción de iones de litio en TiO_2 -(B) y anatasa, lo cual concuerda bien con el análisis CV. Las capacidades de carga/descarga difieren para los cuatro electrodos. Entre las cuatro muestras, TiO_2 -(B)-C muestra la mayor capacidad de carga/descarga, en el primer ciclo, 218.52 y 244.72 mAh/g que representan el 73 y el 65% de la capacidad teórica (335 mAh/g), respectivamente. El electrodo TiO_2 -(B)-AME exhibe una capacidad de carga/descarga 184.66 y 206.54 mAh/g alrededor del 61% de la capacidad teórica en el primer ciclo. El electrodo de TiO_2 -(A)-ME30 entregó 201.46 y 239.71 mAh/g en el primer ciclo de carga/descarga. Mientras que TiO_2 -(B)-ME238 muestra la primer carga/descarga más

baja y la capacidad de carga, con 139.02 y 168.82 mAh/g. La capacidad irreversible en el primer ciclo es de 26.20 mAh/g para $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, 21.88 mAh/g para $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, 38.25 mAh/g para $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ y 29.80 mAh/g para $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$. Las muestras $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ exhiben una capacidad irreversible mayor en el primer ciclo causada por reacciones entre la superficie y el electrolito (formación de la capa de SEI), que es un fenómeno vinculado a la naturaleza intrínseca de este material (electrodos nanoestructurados) [32]. Una vez que se ha formado la capa superficial, las curvas subsiguientes corresponden casi exclusivamente a la intercalación de litio [91]. Otra posible causa es que la superficie de TiO_2 lleva siempre grupos de H_2O y OH químicamente y/o fisisorbidos. Tras el contacto con el litio, forman enlaces de Ti-O-Li que representan la parte principal de la pérdida de capacidad en el primer ciclo [92]. Sin embargo, es de destacarse que la capacidad irreversible de $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ es menor que la de las tres muestras restantes.

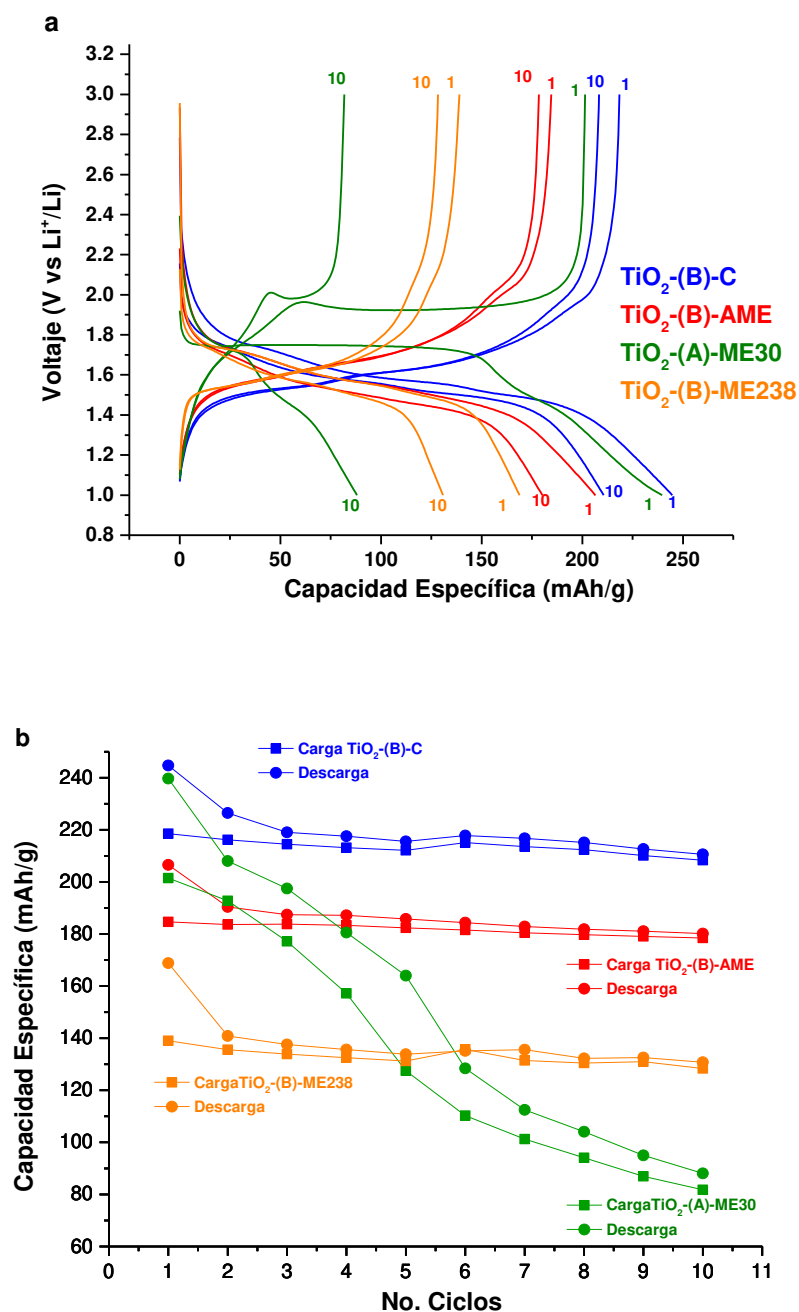
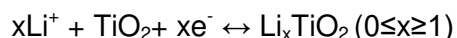


Figura 38. Propiedades electroquímicas a) curvas de carga/descarga de las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ and $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ a C/10 y b) desempeño electroquímico a C/10 de las muestras antes mencionadas.

La Figura 38b presenta una comparación del desempeño electroquímico en función del número de ciclos de los cuatro electrodos, se puede observar que el electrodo $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ exhibe a una mayor capacidad reversible (208.35 y 210.60 mAh/g de carga/descarga) que se estabiliza a partir del segundo ciclo hacia adelante, mientras que el electrodo $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ entregó una capacidad reversible inferior en un 14.5% y excelente estabilidad de intercalación-desintercalación de iones de litio (178.47 y 180.13 mAh/g, carga/descarga). Es importante destacar que el electrodo $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ exhibió menor pérdida de capacidad irreversible, lo que se traduce en una mayor capacidad de retención, alrededor del 87.22%. Es posible explicar estos resultados en función de las fases presentes en las muestras y de la variación del área superficial de las muestras que podría favorecer la reacción con iones Li [92]. La muestra de $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ contiene una mayor cantidad de anatasa, además de un área superficial menor con respecto a la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$. Un área superficial mayor beneficia el contacto entre el electrodo y el electrolito, promoviendo la difusión del electrolito en el electrodo y, por lo tanto, mejorando el acceso del ión de litio al material activo. Al aumentar el acceso del ión Li^+ al electrodo, aumenta la intercalación en la estructura, lo que produce el incremento en la capacidad específica. En el décimo ciclo, la retención de capacidad de $\text{TiO}_2\text{-(B)-C}$ y $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ fue 86.06 y 87.22%, es notable que capacidad de retención es muy similar en ambas muestras (Tabla 11). En cambio las muestras $\text{TiO}_2\text{-(B)-ME238}$ y $\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$ alcanzan una capacidad de retención de 77.45 y 36.74% en el décimo ciclo, respectivamente. El electrodo de anatasa ($\text{TiO}_2\text{-(A)-ME30}$) mostró el menor rendimiento electroquímico, en la reacción electroquímica típica de anatasa TiO_2 , se sabe que x es aproximadamente 0.5 Li^+ (167.5 mAh/g) de acuerdo a la Reacción 9 [93].



Reacción 9

Tabla 11. Desempeño de ciclado de las muestras: TiO_2 -(B)-C, TiO_2 -(B)-AME, TiO_2 -(A)-ME30 y TiO_2 -(B)-ME238.

Identificación de muestra	No. de ciclo	Capacidad Específica		(%) Retención de carga
		Carga (mAh/g)	Descarga (mAh/g)	
TiO_2 -(B)-C	1	218.52	244.72	86.06
	10	208.35	210.60	
TiO_2 -(B)-AME	1	184.66	206.54	87.22
	10	178.47	180.13	
TiO_2 -(A)-ME30	1	201.46	239.71	36.74
	10	81.77	88.08	
TiO_2 -(B)-ME238	1	139.02	168.82	77.45
	10	128.37	130.76	

3.4 Síntesis SnO_2 mediante reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W)

3.4.1 Difracción de Rayos X de polvo

La Figura 39 presenta el patrón de XRD correspondiente al SnO_2 sintetizado mediante reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) y posterior tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas. El difractograma exhibe una serie de picos definidos, lo cual demuestra su carácter cristalino. Las posiciones de sus reflexiones coinciden con los planos cristalinos indexados para el SnO_2 con estructura cristalina tetragonal y ficha cristalográfica JCPDS 00-041-1445. Mediante este análisis se confirma la obtención del SnO_2 .

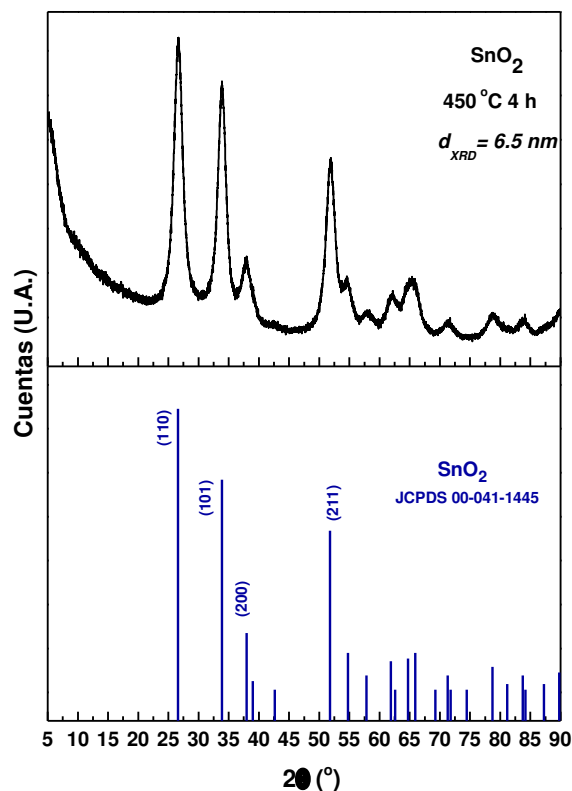


Figura 39. Difractograma del SnO₂ obtenido por reacción en microemulsión O/W y con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

3.4.2 Microscopía electrónica

3.4.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS

La morfología del SnO₂ preparado mediante reacción en microemulsión O/W y posterior calcinación a 450 °C durante 4 horas, se inspeccionó mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 40 se presentan las micrografías de SEM del SnO₂ calcinado, las partículas tienen una morfología granular con tendencia a formar aglomerados o cúmulos de material. El tamaño de las partículas oscila entre 8 y 14 nm, las cuales forman aglomerados de mayor tamaño ~25-30 nm.

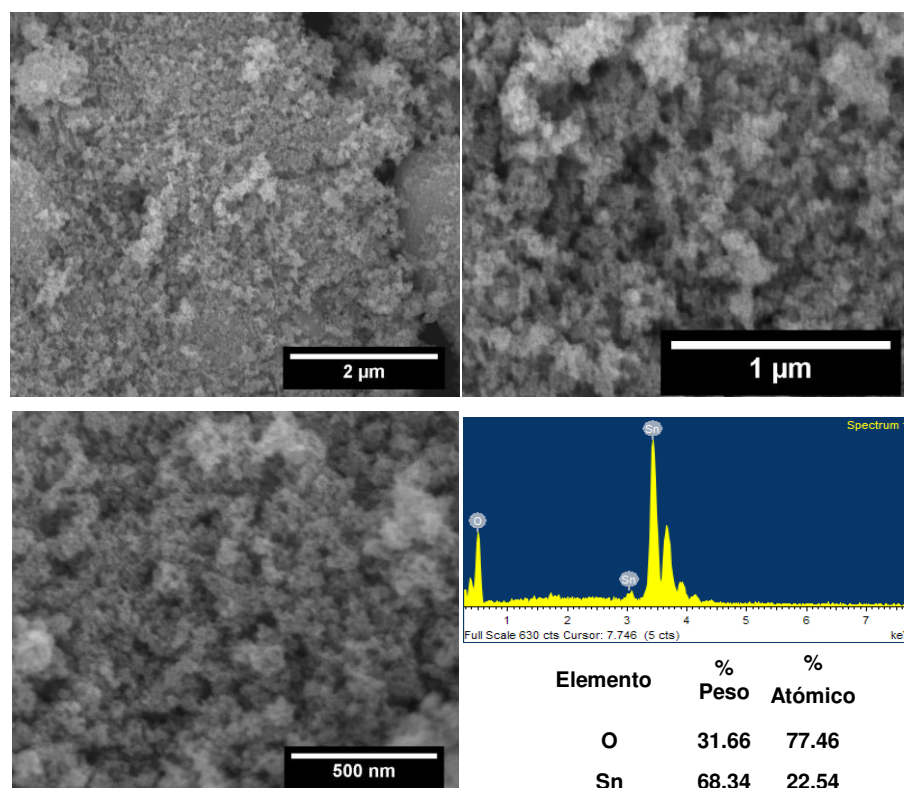


Figura 40. Micrografías de SEM EDX del SnO_2 obtenido por reacción en microemulsión y tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas.

El análisis químico realizado mediante EDXS corroboró la presencia de los elementos característicos del material sintetizado: estaño y oxígeno. Mediante el análisis semicuantitativo de esta muestra, se determinó una composición en peso igual a 68.34% de estaño y 31.66% de oxígeno, valores cercanos a los valores nominales (Sn: 78.77% y O: 21.23% en peso y Sn: 33.33% y O: 66.66% atómico) correspondientes a una relación molar 1:2, de acuerdo a la estequiometría de la fase SnO_2 . Las variaciones en el % en peso elemental y atómico podrían adjudicarse a la naturaleza semicuantitativa del análisis por EDXS, se trata de un microanálisis en una zona representativa de la muestra.

3.4.2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)

Por otro lado, la Figura 41 presenta una micrografía de TEM de la muestra SnO_2 la cual exhibe nanopartículas subredondeadas. Las distancias entre las franjas confirman la cristalinidad de la muestra. Se determinó una distancia interplanar de $\sim 3.2 \text{ \AA}$ cuyo valor concuerda con la distancia interplanar del plano (110) en la estructura tetragonal del SnO_2 (JCPDS # 98-000-6056).

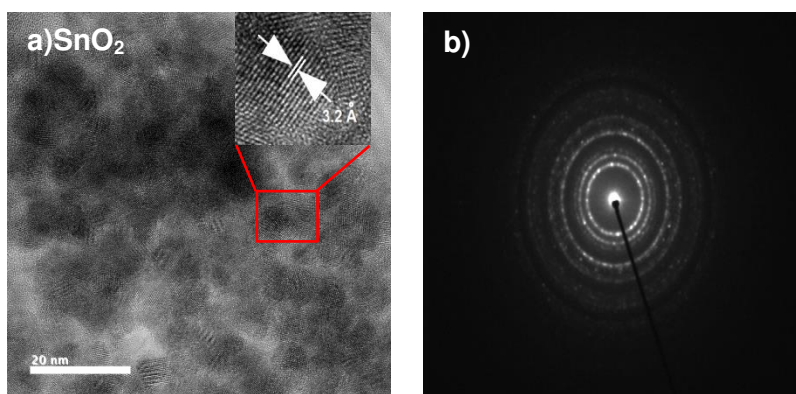


Figura 41. a) Micrografía de TEM de la muestra SnO_2 y b) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

3.4.3 Análisis textural mediante fisisorción de N_2 : SnO_2

En la Figura 42 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SnO_2 . La forma de la isoterma de adsorción/desorción está relacionada con la textura del sólido, se trata de una isoterma tipo IV, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades

percolativas del sólido. Las histéresis son también clasificadas por la IUPAC (tipo H1 al H4), y se asocian con la geometría, distribución y conectividad de los poros. El tipo de histéresis que exhibe la isoterma, es tipo H2(b) la cual se asocia a estructuras de poros complejas, bloqueo de poros y distribución amplia del ancho del cuello de botella [94]. El área de superficial específica BET (Brunauer-Emmet-Teller) y el tamaño promedio de poro calculado por BJH (Barrett-Joyner-Halenda) fue de 80 m²/g y 3.60 nm, respectivamente. Los resultados del análisis BET y BJH de los productos se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades texturales a partir de isotermas de adsorción-desorción de N₂: área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para SnO₂.

Muestra	Area Superficial BET (m ² /g)	Tamaño de poro BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
SnO ₂	80.00	3.60	0.14

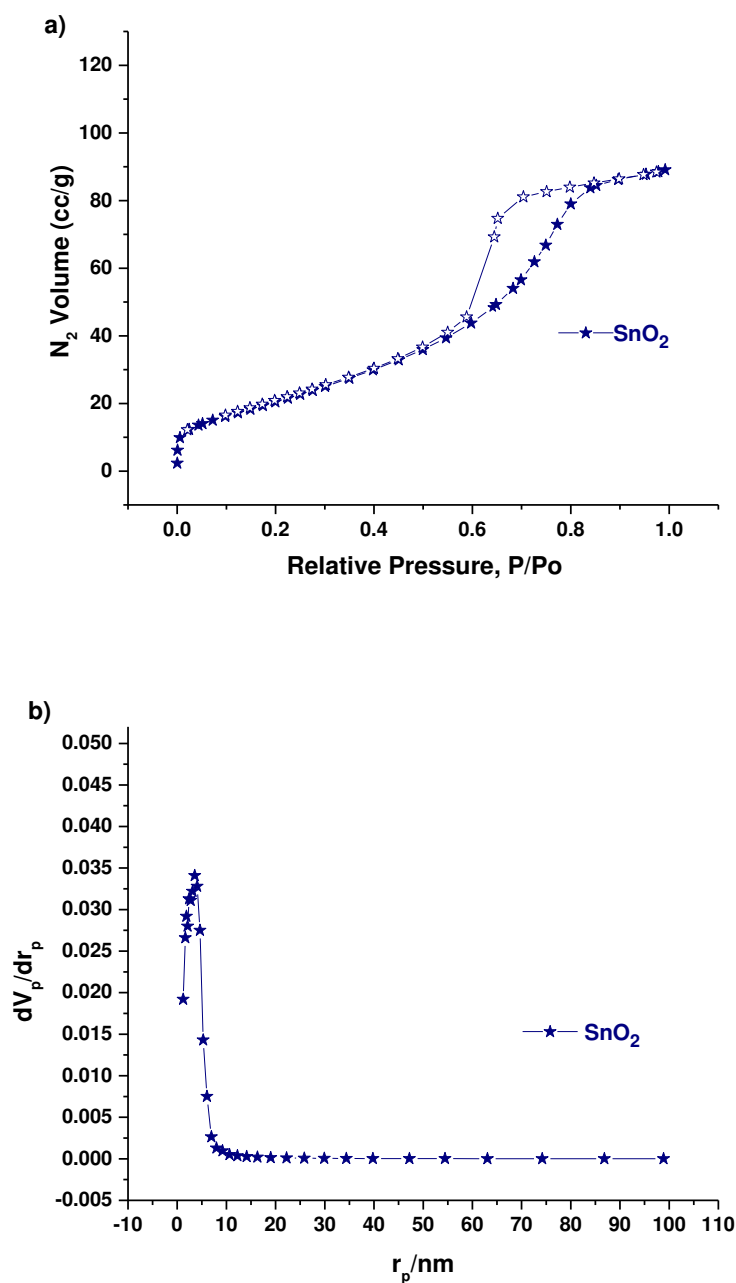


Figura 42. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SnO_2 . Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isothermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.

3.4.4 Análisis Elemental de Carbono por Combustión

De acuerdo al análisis elemental de carbono, la muestra SnO_2 calcinada a 450 °C durante cuatro horas contiene un 0.094 % de carbono. Dicha cantidad se presume se deba a carbono derivado de los reactivos orgánicos provenientes de la formulación de la microemulsión aceite-en-agua (O/W). Se ha demostrado que el carbono amorfo tiene un efecto aparentemente benéfico en el desempeño del ciclado electroquímico de electrodos. Diversas investigaciones tal como las de Liu, G.-Y. et al. [26] y Zhang, et al. [27] y Chen, J.S. et al. [29]; han reportado mejoras en el desempeño de electrodos atribuido al carbono amorfo, proponen que se reduce los caminos de difusión del ión Li^+ , sirve como amortiguador físico del cambio de volumen y puede jugar un papel importante en la conductividad (la aumenta).

3.4.5 Voltamperometría Cíclica

Antes de probar el electrodo conformado por el SnO_2 sintetizado, primero se estudió su comportamiento redox en las baterías por medio de voltamperometría cíclica. La Figura 43 presenta el voltamperograma obtenido a una velocidad de 0.1 mV/s desde 0.01 hasta 3 V vs Li/Li^+ . El comportamiento mostrado es consistente con los reportados en estudios previos [26, 29, 95]. En la figura se observan dos pares de picos catódico y anódico a 0.75/1.31 V y 0.12/ 0.62 V, el primer par correspondiente a la reacción de reducción del SnO_2 y formación de Li_2O , la cual en algunos reportes la clasifican como parcialmente reversible o irreversible. El pico de reducción alrededor de 1.28 V se atribuye a la formación de la capa de pasivación anódica o SEI, Solid Electrolyte Interface (descomposición del electrolito). El segundo par anódico, mucho

más pronunciado, se asocia a la reacción de formación de la fase litio-estaño, Li_xSn , responsable de la capacidad de almacenamiento reversible de iones litio en electrodos a base de Sn.

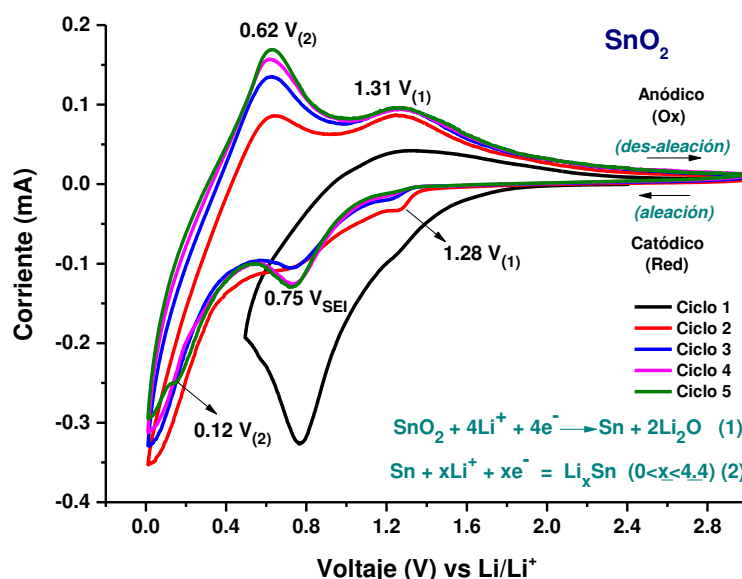


Figura 43. Voltamperograma cíclico (CV) de la muestra SnO_2 a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s entre una ventana de potencial de 0.01 y 3 V vs Li/Li^+ .

3.4.6 Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga

La evaluación del desempeño anódico del SnO_2 en baterías de ion-litio, se realizó mediante el ensamble de medias celdas electroquímicas tipo botón. Para ello se realizaron pruebas de ciclado galvanostático a una tasa de descarga C/10 dentro de una ventana de potencial de 0.01 a 3 V vs Li/Li^+ . La Figura 44a muestra las curvas de carga-para cincuenta ciclos consecutivos. La capacidad específica para el proceso de

descarga es de 780 mAh/g en el primer ciclo, la cual es similar a la capacidad teórica de 782 mAh/g reportada en la literatura [13]. A partir del tercer ciclo, se muestra una notable caída en la capacidad de retención de carga, la cual continúa en los siguientes ciclos hasta llegar a una capacidad de descarga en el ciclo número cincuenta de 79 mAh/g, es decir, el 10% de la capacidad teórica (Tabla 13). Como ya se señaló, durante el primer proceso de aleación, la formación de Sn a partir de SnO_2 incluye una gran pérdida de capacidad por la reversibilidad parcial de esta reacción. El perfil de voltaje muestra las características típicas por el SnO_2 , las cuales consisten en dos mesetas pobremente definidas en la curva de descarga. La primer meseta a ~ 1 V puede ser atribuida a la reducción SnO_2 a Sn. El segundo cercano a ~ 0.5 V corresponde a la reacción de litación de Sn o formación de la aleación Li_xSn . La desaleación correspondiente del Li_xSn puede ser observada en la meseta a ~ 0.6 V de la curva de carga.

Tabla 13. Desempeño de la muestra SnO_2 durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.

Identificación de muestra	No. de ciclo	Capacidad Específica		(%) Retención de carga
		Carga (mAh/g)	Descarga (mAh/g)	
SnO_2	1	178	780	10
	10	173	173	
	20	126	130	
	30	97	99	
	40	83	83	
	50	76	79	

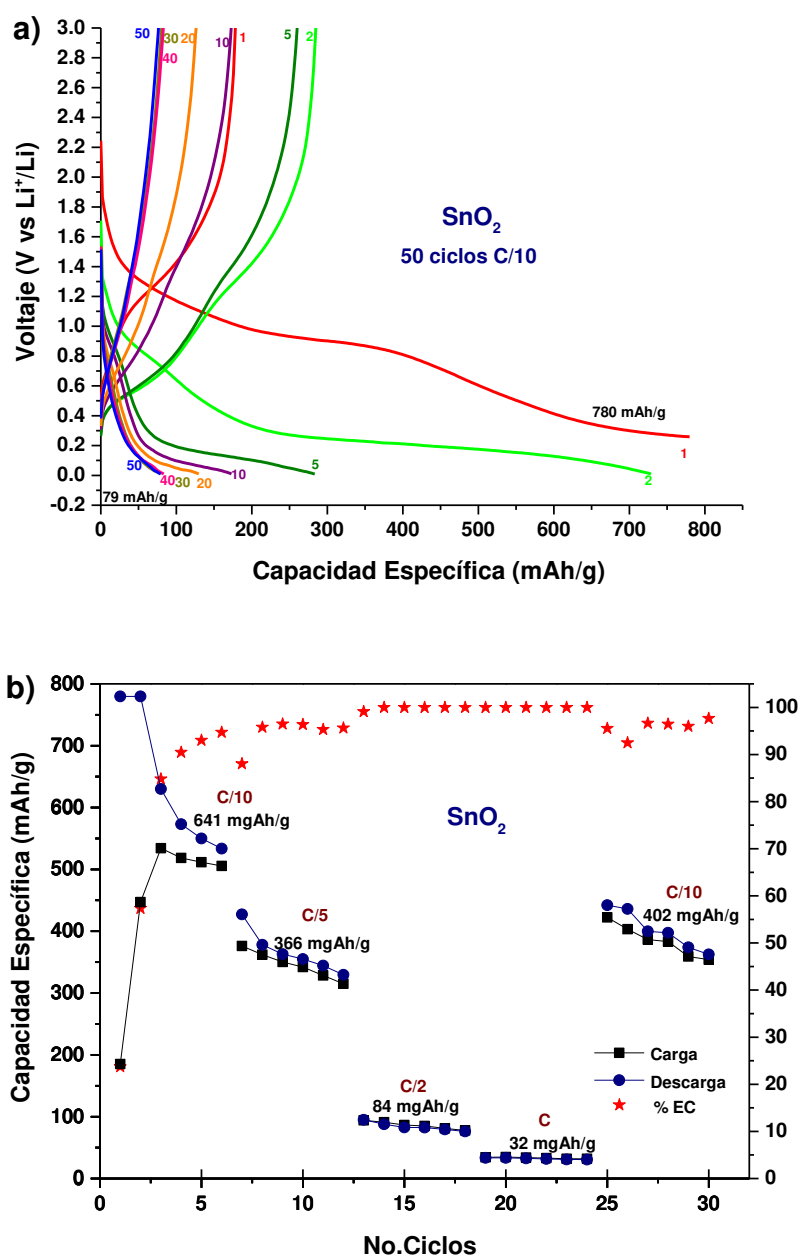


Figura 44. Propiedades electroquímicas a) curvas de carga/descarga de la muestra SnO_2 y b) desempeño electroquímico a diferentes velocidades en una ventana de potencial 0.01-3 V vs Li/Li^+ , EC= eficiencia coulombica.

La baja capacidad reversible mostrada por el SnO_2 se asocia al cambio de volumen del electrodo (300 %) durante el proceso de litación/des-litación lo cual conduce al agrietamiento y desmoronamiento del material del electrodo y da como resultado una pérdida de capacidad, pobre ciclabilidad y pérdida de contacto eléctrico, tal como lo indica los estudios reportados por Wang et al. [95]. En la Tabla 14 se exhiben los valores de capacidades de descarga conseguidos por otros autores para un electrodo de SnO_2 con diferentes morfologías.

Tabla 14. Capacidades reversibles de descarga reportadas en la literatura para SnO_2 .

Material	Capacidad reversible (mAh/g)	Velocidad (mA/g) (1C = 780 mA/g)	% Retención (n ciclos)	Referencia
SnO_2 Partículas esféricas	712	120 mA/g	71 % 30 ciclos	[96]
SnO_2/C Partículas granulares	631	400 mA/g	100 ciclos	[29]
SnO_2 Partículas granulares	297	C/5 200 mA/g	47 % 50 ciclos	[95]
SnO_2 Partículas sub-esféricas	285	C/10 100 mA/g	24 % 50 ciclos	[26]
SnO_2 Partículas granulares	79	C/10 78 mA/g	10% 50 ciclos	*

*Resultado en este trabajo

El rendimiento electroquímico de la batería de SnO_2 se analizó en términos de tasa de descarga o C-rate: corresponde a las condiciones de intensidad de corriente a la cual la batería es descargada. Un valor C/x significa que la celda requiere x horas para que toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica estimada. Es decir, para que una batería de SnO_2 sea ciclada a C/10, C/5, C/2, C, la corriente constante

sería respectivamente: 78 mA/g, 156 mA/g, 390 mA/g y 780 mA/g, considerando su capacidad nominal o teórica (780 mAh/g).

La batería de SnO_2 se probó en modo galvanostático, mediante la aplicación de una intensidad de corriente a la batería. La corriente utilizada fue 0.10 mA/g, 0.2 mA/g, 0.5 mA/g, 1 mA/g y 0.10 mA/g correspondientes a una tasa de descarga de C/10, C/5, C/2, C y C/10; es decir, que la descarga se efectúe en 10, 0.2, 0.5, 1 y 10 horas, respectivamente, dentro de una ventana de potencial de 0.01 a 3 V vs Li/Li⁺. En estos experimentos las baterías se sometieron a 6 ciclos de carga-descarga a cada tasa de velocidad de ciclado, sumando un total de 30 ciclos consecutivos.

En la Figura 44b exhibe los resultados del desempeño de SnO_2 a diferentes velocidades de ciclado y % de eficiencia coulombica (EC). Los resultados muestran un comportamiento de disminución de la capacidad específica como consecuencia del incremento en la velocidad de ciclado (Tabla 15). Este comportamiento es causado por la polarización superficial del electrodo y se hace más evidente a altas tasas de descarga. La polarización del electrodo es un fenómeno que depende de la cinética global del proceso electroquímico, y que a su vez está controlada por la velocidad de difusión del ion-litio en estado sólido [97]. El material libera una capacidad de descarga de 641 mAh/g a C/10 después de 6 ciclos. Este valor disminuye a 366 mAh/g a C/5, 84 mAh/g a C/2, 32 mAh/g a C. Cuando se regresa a la velocidad inicial se observa una recuperación de la capacidad la cual se mantiene en 402 mAh/g a C/10.

Tabla 15. Capacidades específicas de descarga para SnO_2 , a diferentes velocidades de descarga.

Tasa de descarga	Capacidad específica (mAh/g)
	SnO_2
C/10	780
C/5	427
C/2	95
C	34
C/10	442

El SnO_2 exhibió una eficiencia coulombica promedio mayor al 90%, el 100% de eficiencia coulombica se alcanzó a velocidades de descarga de C/2 y C. La eficiencia coulombica describe la relación o proporción de la carga total extraída de la batería (descarga) y la carga total puesta en la batería (carga) durante un ciclo completo. Teóricamente cuando una batería está libre de reacciones secundarias eficiencia coulombica debe ser 1 o 100% (valor porcentual) permanentemente. Es decir, este parámetro fue determinado al dividir la capacidad de descarga/capacidad de carga para cada ciclo.

3.5 Preparación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$

3.5.1 Método Semilla

3.5.1.1 Difracción de Rayos X de polvo

En esta estrategia de preparación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ primero se llevó a cabo la reacción en microemulsión para obtener el TiO_2 amorfo. Una vez completadas las 24 horas de reacción, se vertió sobre ésta la microemulsión de estaño

(preparada a la par) y se ajustó nuevamente el pH a 12 para el crecimiento in-situ de las nanopartículas de SnO_2 sobre las de TiO_2 (la semilla) dispersas en la microemulsión. A través de esta estrategia se vislumbra que el óxido de estaño se deposite sobre las nanopartículas de TiO_2 . Posteriormente, el compuesto fue sometido a tratamiento hidrotermal alcalino y a tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 45 se exponen los difractogramas adquiridos para el compuesto derivado de a) la reacción en microemulsión-método semilla, b) tratamiento hidrotermal y c) tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, a este compuesto se le identificó como P11. El producto de la reacción en microemulsión-método semilla, exhibe las reflexiones características de la fase casiterita del SnO_2 con estructura tetragonal (JCPDS 00-041-1446), el ensanchamiento de los picos sugiere cristales de tamaño nanométrico. No hay evidencia de reflexiones de la fase cristalina TiO_2 anatasa, lo cual indica el carácter amorfo de dicha fase. Después del tratamiento hidrotermal aparece una reflexión a $2\theta \sim 10^\circ$ la cual es característica de la difracción de titanatos ácidos laminares de fórmula general $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [83], hay dos posibles fases que se ajustan a los datos experimentales, el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS 36-0654) y el $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-044-0131). Lo cual es concordante con los resultados previos, los titanatos ácidos (hidrógeno titanatos) son intermediarios los cuales través de la deshidratación o pérdida de agua conducen a la formación de la fase bronce del dióxido de titanio [83].

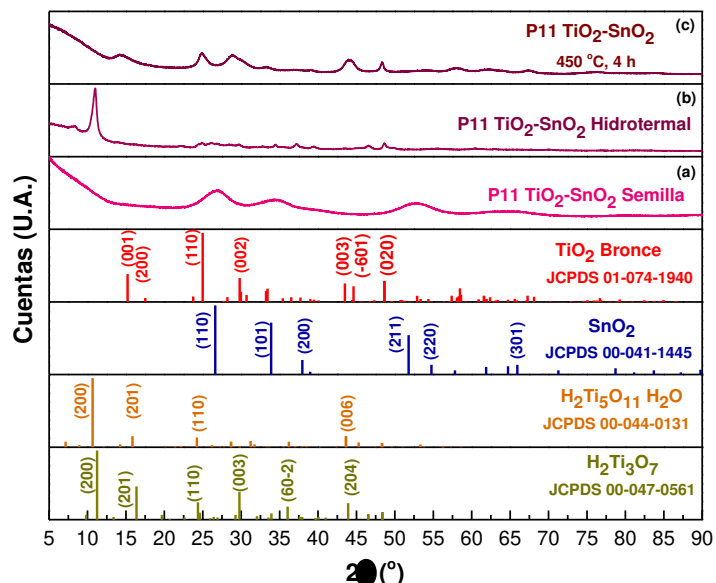


Figura 45. Difractogramas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, preparado a partir del método semilla sin calcinar (a), con tratamiento hidrotermal (b) y después del tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire (c).

Derivado del tratamiento térmico a 450 °C se obtuvo un material cristalino en cual coincide con las reflexiones del patrón de difracción estándar de la fase bronce $\text{TiO}_2\text{(B)}$ con estructura monoclinica (JCPDS 01-074-1940). Cabe mencionar, que no se observaron reflexiones correspondientes al SnO_2 cristalino. Lo cual sugiere que pudiese encontrarse este compuesto en una concentración menor al límite de detección de la técnica, sin embargo, es importante aclarar que la composición nominal (% en peso) del compuesto es de 30% SnO_2 y 70 % $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

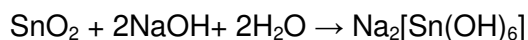
3.4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por EDXS

La estrategia denominada semilla (S) para la preparación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, generó un material compuesto de cintas o fibras cuyo ancho varía en un

intervalo de 38 a 83 nm y su largo entre 1000 a 3000 nm (1-3 μ). El análisis por EDX confirmó la presencia de titanio y oxígeno, sin embargo, la señal de estaño no se detectó. De igual manera durante la inspección de la muestra, no se logró evidenciar la presencia de nanopartículas de estaño tal como lo presentan las micrografías de la Figura 46.

En una primera hipótesis después del análisis por DRX, se proponía que la concentración de SnO_2 presente en la muestra fuese menor al límite de detección de dicha técnica. Sin embargo, el no encontrar evidencia de nanopartículas de SnO_2 en la muestra inspeccionada por SEM sugiere una segunda hipótesis. La cual propone una reacción lateral o secundaria, entre el SnO_2 y el NaOH del tratamiento hidrotermal; tal como se presenta en la

Reacción 10. Al disolver el dióxido de estaño en hidróxido de sodio se forma una sal, compuesto incoloro estañado de sodio, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ [98]. Por lo tanto, al llevar a cabo el tratamiento hidrotermal del producto del método semilla: $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{NaOH}$, se propicia la formación de estañado de sodio el cual se disuelve en el medio acuoso, típicamente el sobrenadante o medio acuoso se descarta debido a que se el TiO_2 se encuentra en el precipitado.



Reacción 10

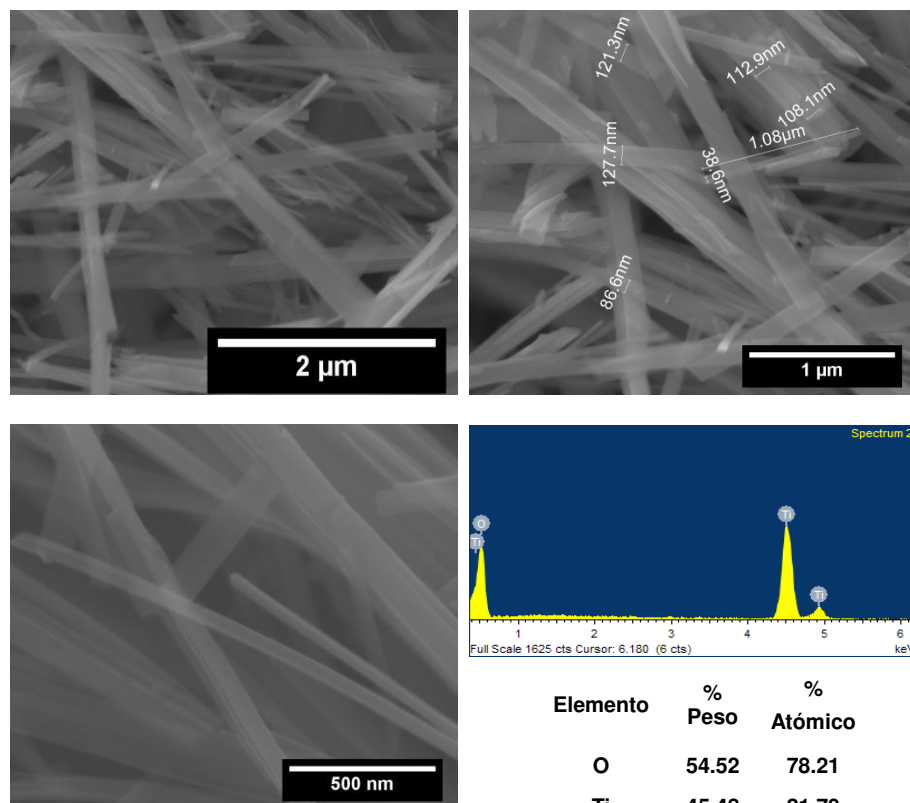


Figura 46. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, en relación molar 1:1, preparado a partir del método semilla 2 y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

Tomando en cuenta estos resultados, si se desea obtener el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2\text{/C}$, es necesario evitar la reacción lateral o secundaria del SnO_2 con NaOH. Es decir, la formación del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ en medio básico (NaOH) mediante tratamiento hidrotermal debe llevarse a cabo por separado y en un siguiente paso realizar la reacción en microemulsión para la formación de SnO_2 .

3.4.2 Método Impregnación

3.4.2.1 Difracción de Rayos X de polvo

En esta estrategia primero se llevó a cabo la reacción en microemulsión para obtener el TiO_2 amorfo, el cual se sometió a un tratamiento hidrotermal alcalino con la finalidad de obtener la fase bronce del dióxido de titanio (TiO_2 -(B)-AME calcinado a 400 °C). Paralelamente, se preparó una microemulsión de Sn y se dispersó en ella las nanopartículas de TiO_2 con tratamiento hidrotermal, es decir, un titanato ácido como precursor de TiO_2 -(B), finalmente se agregó el agente precipitante NH_4OH . A través de esta estrategia se vislumbra que el óxido de estaño se deposite sobre las nanoestructuras de TiO_2 . En la Figura 47 se exponen los difractogramas adquiridos para los compósitos identificados como TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50 y 70/30 obtenidos por el método de impregnación (I) con un tratamiento térmico a 450 °C. Los dígitos en el nombre se asocian a la composición en porcentaje en peso (%) correspondiente. En ambos compósitos se observa que los materiales están formados por dos fases cristalinas: SnO_2 con estructura tetragonal tipo rutilo (JCPDS 00-041-1446) y la fase bronce del TiO_2 -(B) con estructura monoclinica (JCPDS 01-074-1940). Por lo cual esta estrategia de síntesis resultó ser apropiada para la obtención del compósito TiO_2 -(B)/ SnO_2 el cual es uno de los objetivos de este trabajo de investigación.

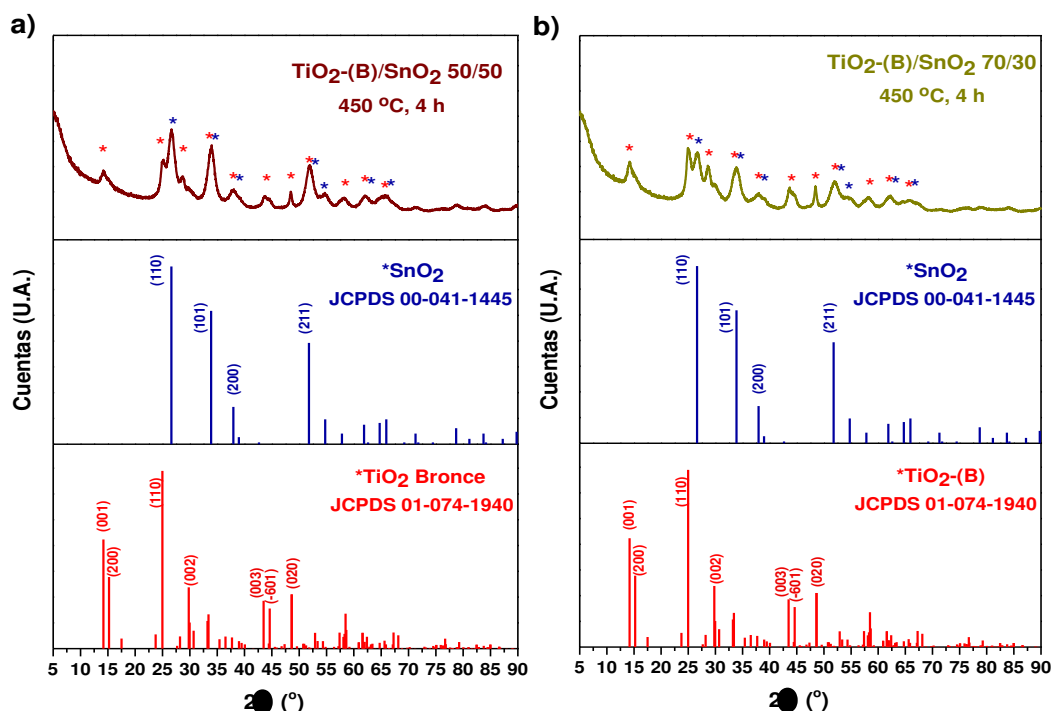


Figura 47. Difractogramas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ a) 50/50 y b) 70/30 preparado a partir del método impregnación (I) con tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

3.4.2.2 Microscopía electrónica

3.4.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDXS

La Figura 48 presenta las micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 preparado a partir del método impregnación (I) con tratamiento térmico a 450 °C. El tratamiento térmico se definió a esa temperatura para asegurar que no ocurra una transición de fase $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ a anatasa [83] y se obtenga SnO_2 cristalino. Su observación por SEM reveló la formación de estructuras con una morfología tipo cintas o nanoribbons con nanopartículas de SnO_2 en su superficie. La longitud de las cintas varía de 1.89 a 4.62 μm y el ancho de 31 a 253 nm. El tamaño promedio es de 91 nm

de ancho y 3.09 μm de largo. Las cintas de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ exhiben una distribución homogénea de nanopartículas de SnO_2 , cuyo tamaño promedio es de 4 nm.

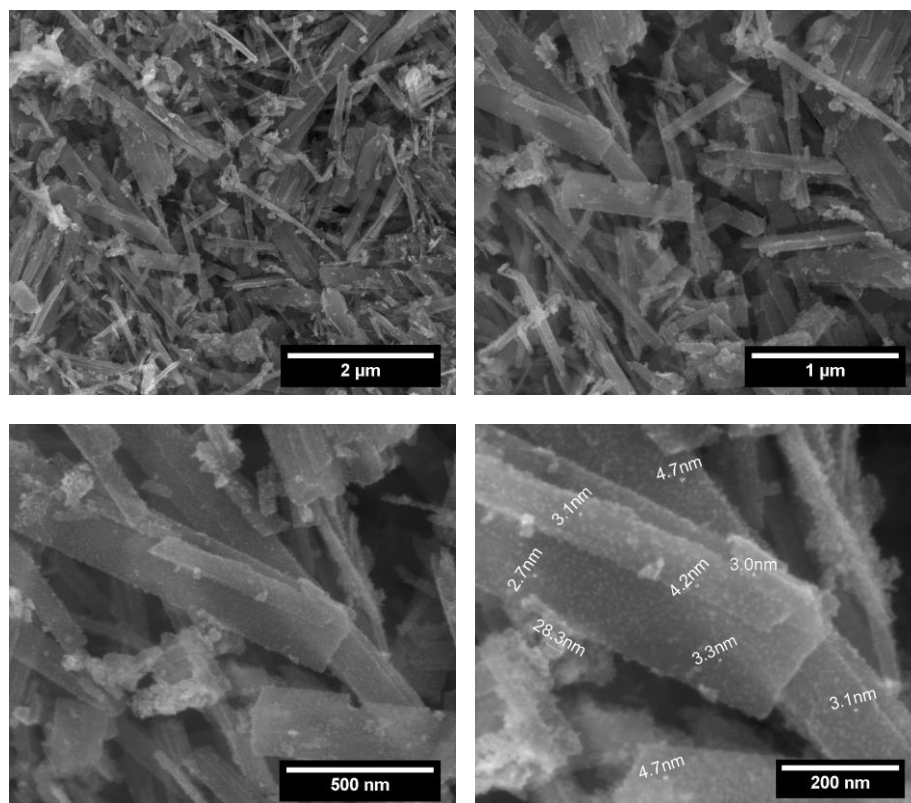


Figura 48. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire.

Mediante un análisis por EDXS Figura 49, se corroboraron los elementos constituyentes del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50: oxígeno, titanio y estaño. Se determinó una composición en peso (promedio) igual a 52.99, 17.32 y 29.68 % de titanio, estaño y oxígeno; la cual corresponde a un % atómico igual a 35.60, 4.7 y 59.70, respectivamente. La variación de los porcentajes elementales obtenidos por EDXS con respecto a los valores nominales del $\text{TiO}_2\text{/SnO}_2$ 50/50 en peso (Ti: 29.96/21.88,

Sn: 39.38/11.45 y O: 30.66/66.66 %peso/%atómico) podrían adjudicarse a la naturaleza semicuantitativa del análisis por EDXS y además de que el análisis se realizó en una zona de la muestra.

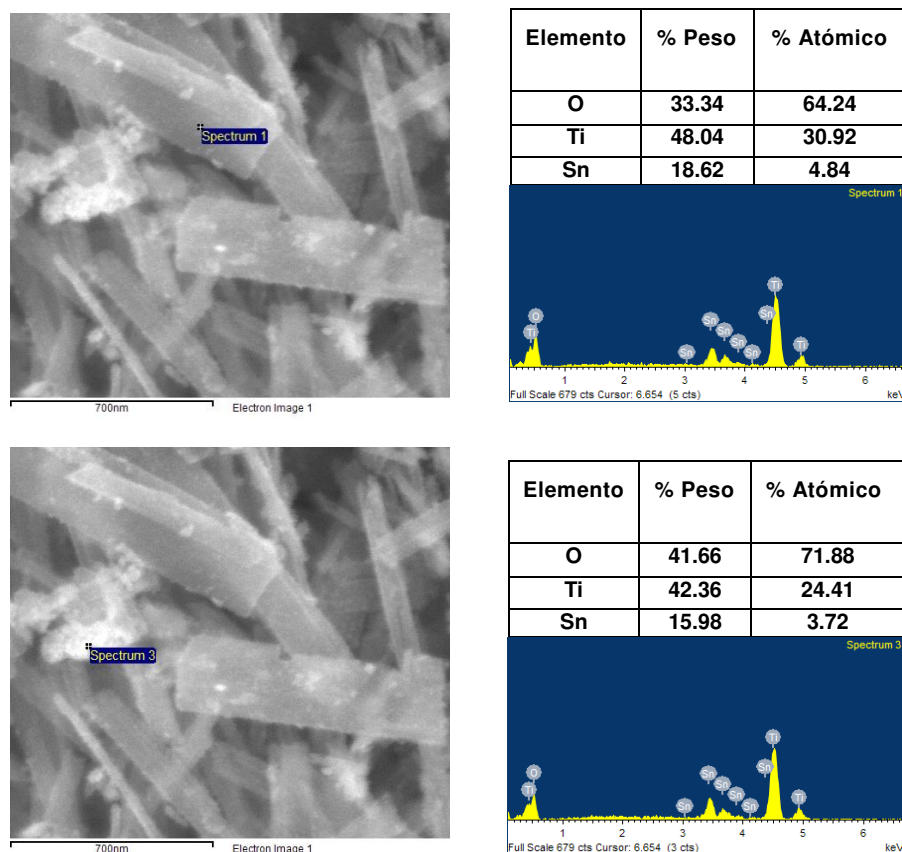


Figura 49. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

Se adquirió también un mapeo de Rayos X con la finalidad de evaluar la distribución de los componentes titanio y estaño. En la Figura 50 se exponen los resultados de este análisis, en la cual se observa que las cintas están formadas por titanio (Ti) y oxígeno (O) y además sobre éstas partículas de estaño (Sn) y oxígeno

(O). Se observa una buena distribución de las nanopartículas de SnO_2 sobre las cintas de TiO_2 -(B).

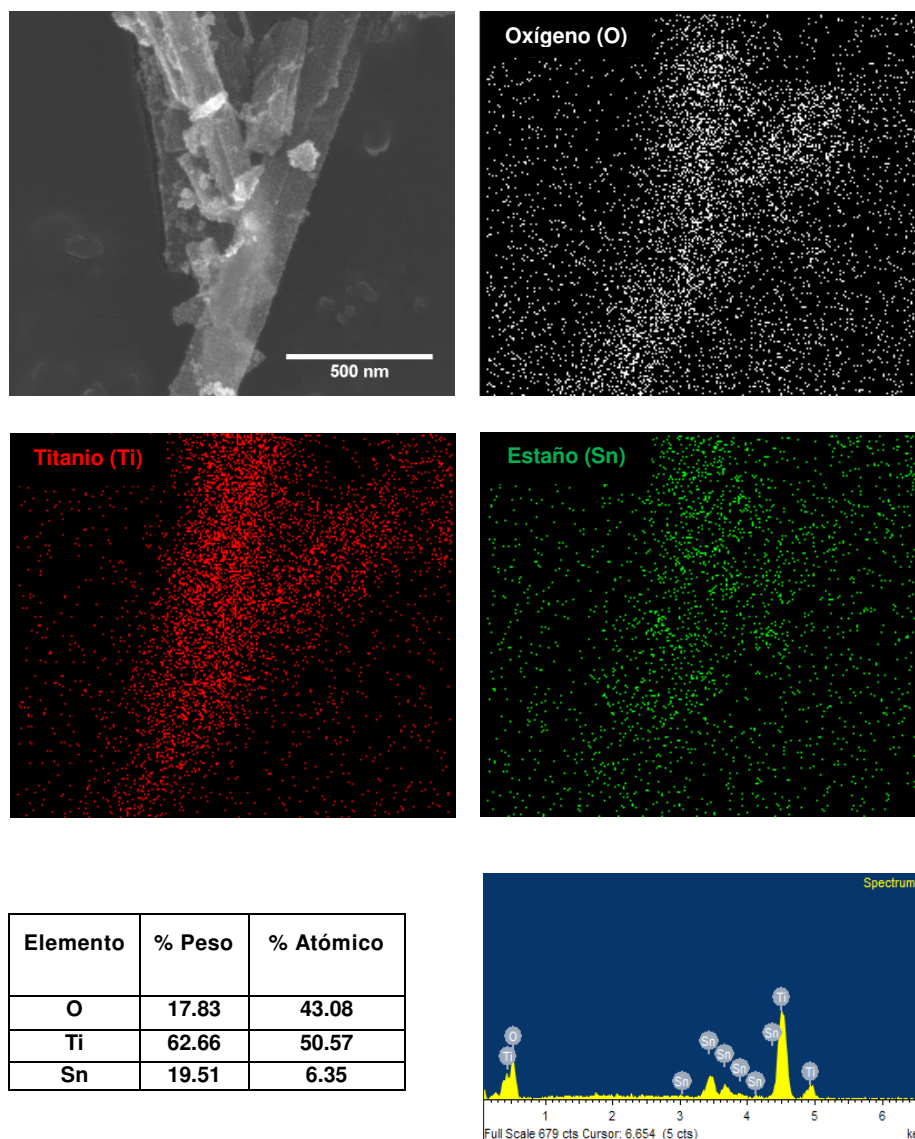


Figura 50. Mapeo por Rayos X de muestra TiO_2 -(B)- SnO_2 50/50, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

Las Figura 51 y Figura 53 presentan las micrografías del TiO_2 -(B)/ SnO_2 70/30 preparado a partir del método impregnación con tratamiento térmico a 450 °C. La

observación por SEM reveló la formación de estructuras con una morfología de cintas o listones de TiO_2 -(B) con nanopartículas de SnO_2 en su superficie, las cuales en algunos casos forman aglomerados. El ancho o diámetro de las estructuras unidimensionales (1D) de TiO_2 -(B) abarca de 47 a 102 nm y el largo de 369 a 1400 nm. El promedio de dichas dimensiones es 60 nm de ancho y 1000 nm (1μ) de longitud. Las partículas de SnO_2 presentan tamaños dentro de un intervalo de 2.5 a 10 nm, con un tamaño promedio de 5 nm; las cuales forman aglomerados de hasta 60 nm.

El análisis por EDXS, presentado en las Figura 52 y Figura 54, permitió confirmar los elementos constituyentes del compuesto, los cuales son: Ti, Sn y O. Los resultados de EDXS indican la ausencia del ión Na^+ , por lo cual se puede inferir que los lavados realizados al producto removieron dicho ión proveniente del tratamiento hidrotermal. Se determinó una composición en peso (promedio) igual a 41.95, 13.26 y 44.79 % de titanio, estaño y oxígeno; la cual corresponde a un % atómico igual a 23.12, 2.95 y 73.93, respectivamente. La variación de los porcentajes elementales obtenidos por EDXS con respecto a los valores nominales del $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 70/30 en peso (Ti: 41.95/27.10, Sn: 23.63/5.9 y O: 34.42/66.97 %peso/%atómico) podrían adjudicarse a la naturaleza semicuantitativa del análisis por EDXS, de que es necesario recordar de que con esta técnica se realiza un microanálisis en una zona de la muestra.

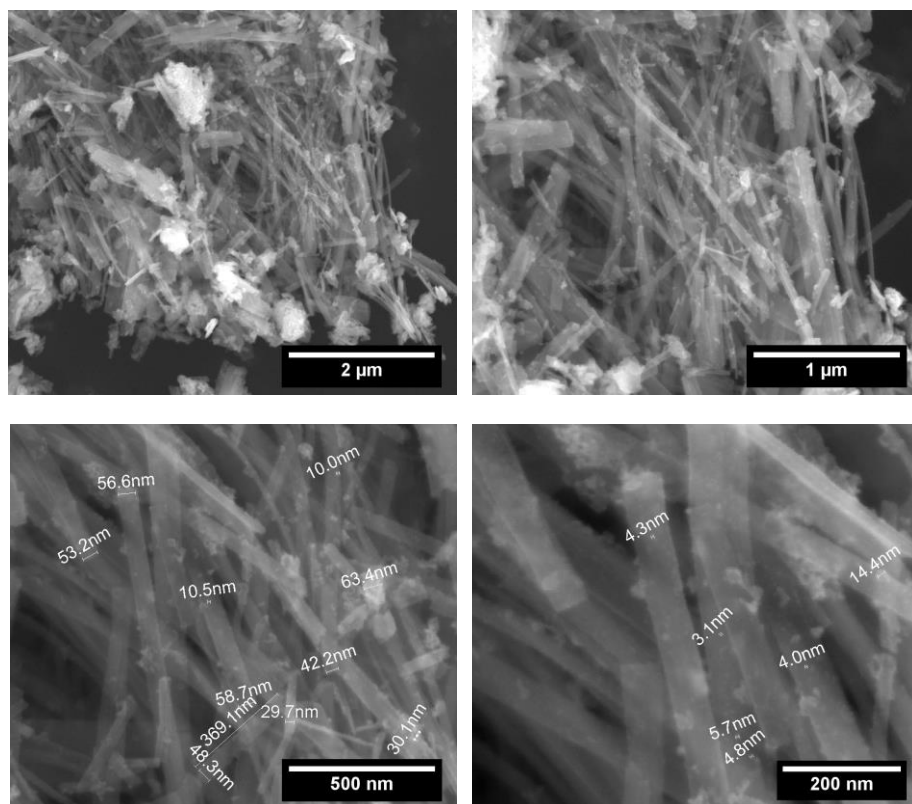


Figura 51. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, en relación en peso 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

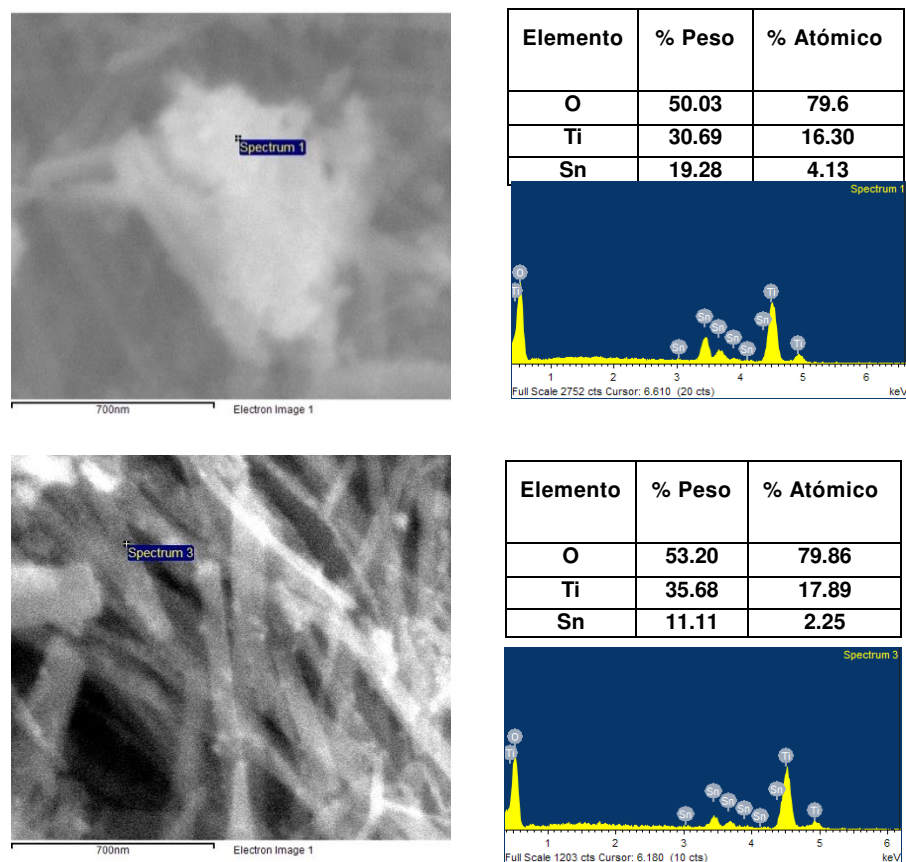


Figura 52. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

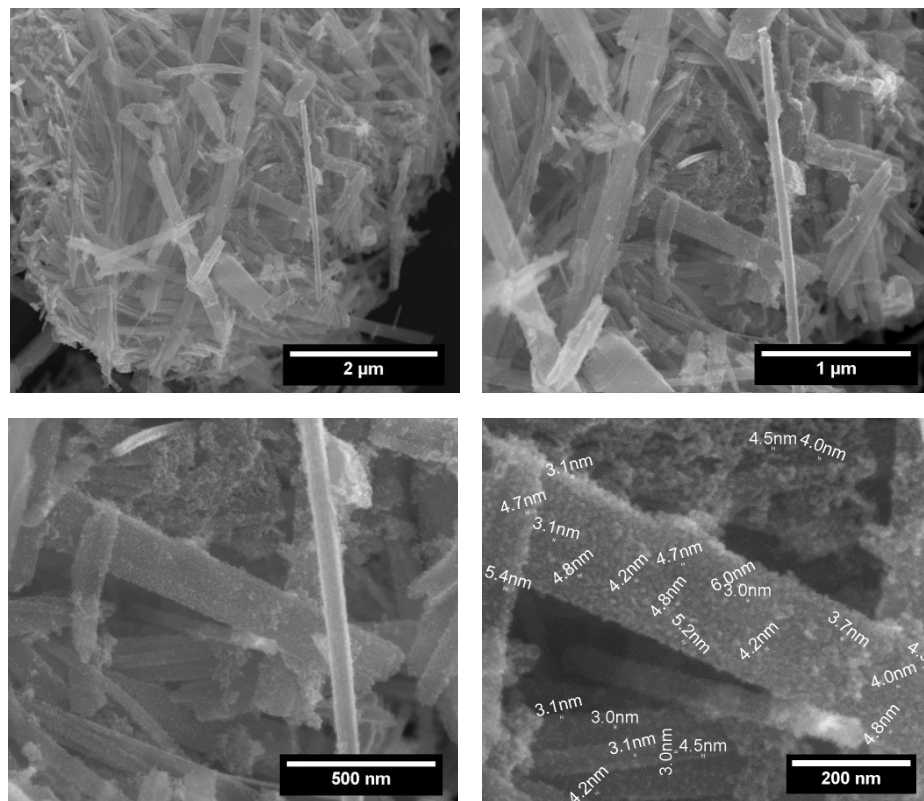


Figura 53. Micrografías de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, en relación en peso 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a $450\ ^\circ\text{C}$, 4 h a $5\ ^\circ\text{C/min}$ en atmósfera de aire.

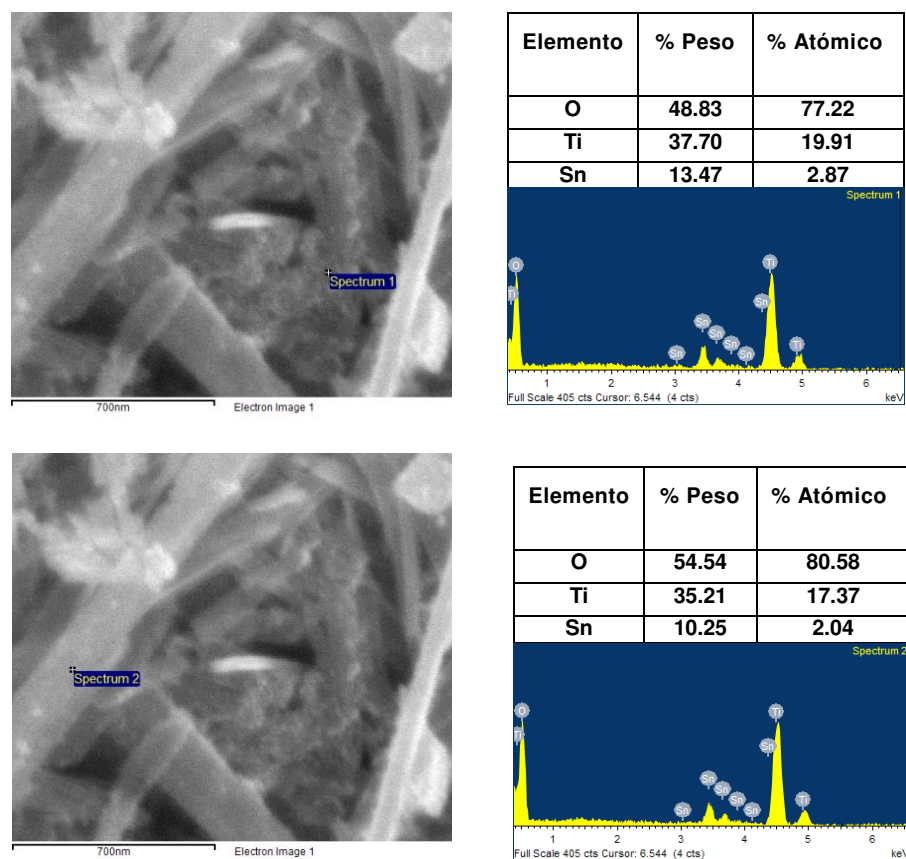


Figura 54. Análisis químico elemental mediante EDX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, 4 h a 5 °C/min en atmósfera de aire.

En la Figura 55 se exponen los resultados del mapeo de Rayos X realizado en $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30. Se observa que las cintas están formadas por titanio (Ti) y oxígeno (O) y además sobre éstas partículas de estaño (Sn) y oxígeno (O). Los resultados indican una buena distribución del SnO_2 sobre las cintas de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

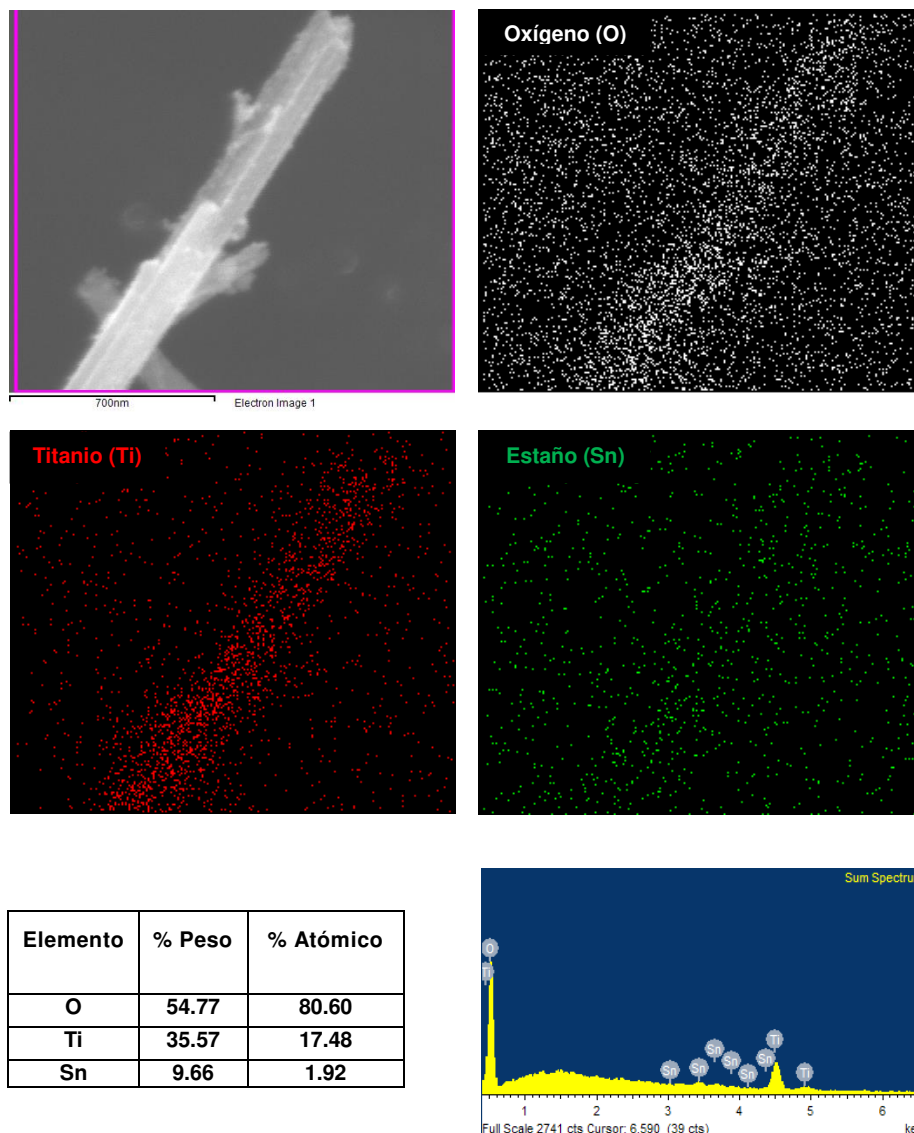


Figura 55. Mapeo por Rayos X de muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30, preparado a partir del método impregnación y tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h a $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ en atmósfera de aire.

Si se realiza una comparación entre los productos de reacción de la estrategia de síntesis semilla (S) e impregnación (I) (tratados térmicamente), se puede afirmar que mediante el método impregnación fue posible la obtención del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$, mientras que a partir del método semilla se obtuvo un material unitario compuesto por la fase bronce $\text{TiO}_2\text{-(B)}$.

3.4.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-SAED)

Las Figura 56 y Figura 57 presentan micrografías TEM de las muestras TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50 y 70/30, respectivamente. Las imágenes exhiben nanoribbons con nanopartículas de SnO_2 distribuidas sobre su superficie, se observa una mayor saturación de nanopartículas SnO_2 en la superficie de los nanoribbons de la muestra 50/50 en comparación a la muestra 70/30. La distancia interplanar $\sim 3.5 \text{ \AA}$ corresponde con la del plano (hkl) (110) del TiO_2 -(B) con estructura monoclinica (JCPDS # 01-074-1940) y con el plano (hkl) (101) de la fase anatasa (JCPDS 01-071-1166). El espacio interplanar $\sim 3.35 \text{ \AA}$ corresponde con el plano (hkl) plano (110) de la estructura tetragonal del SnO_2 (JCPDS # 98-000-6056). Estos resultados confirman la información obtenida mediante DRX, referente a la presencia de materiales cristalinos de TiO_2 y SnO_2 .

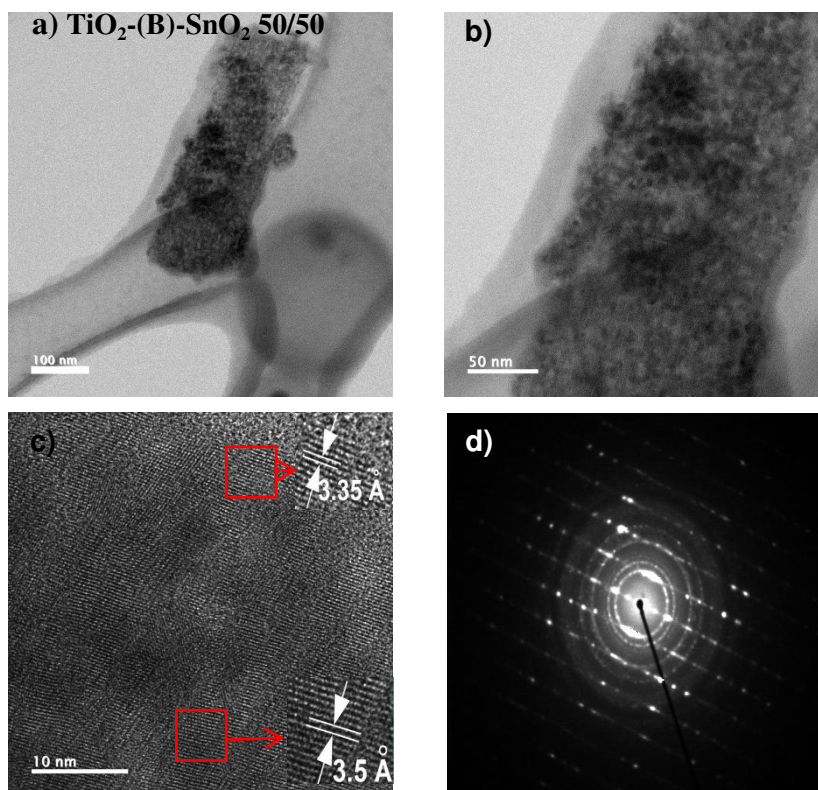


Figura 56. a) y b) Micrografías de TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-SnO}_2$ 50/50 y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

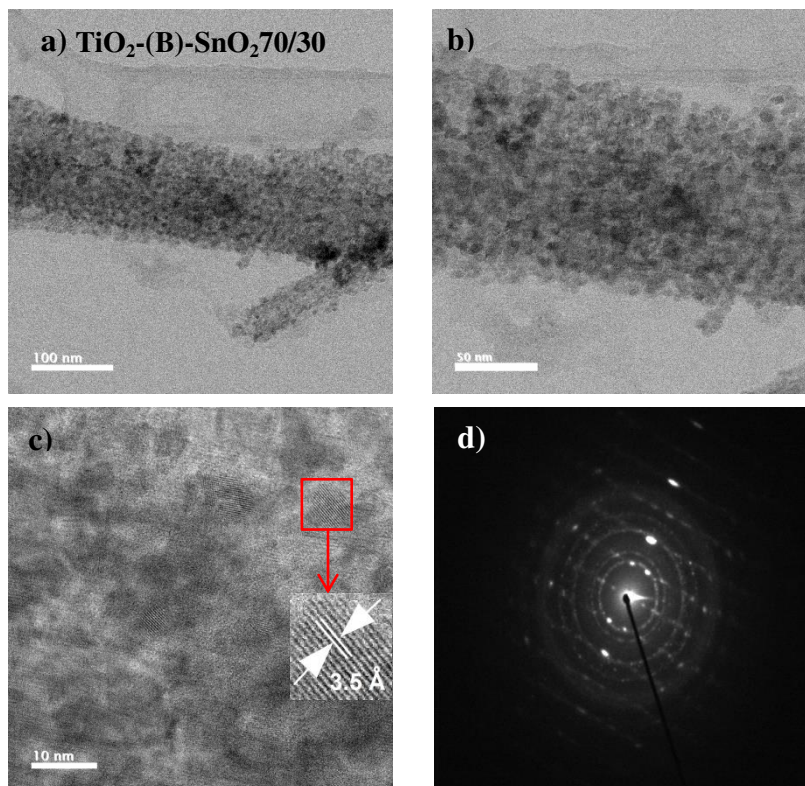


Figura 57. a) y b) Micrografías de TEM de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30 y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

3.4.2.3 Análisis textural de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$

En la Figura 58 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30. Las isotermas determinan la relación entre la cantidad de N_2 sorbido a una temperatura constante (77 K) y en función de la presión relativa (P/P_0) del gas. Con base a la forma que exhiben las isotermas, la IUPAC las clasifica en seis tipos (I-VI), cada una se asocia con características texturales diferentes. El compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 presentó una isoterma tipo II, con un comportamiento de adsorción en multicapa. Su forma es el resultado de una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta altas presiones. La breve

histéresis entre la curva de adsorción y desorción sugiere una baja porosidad. Mientras que el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30 exhibió un comportamiento tipo III característico de materiales no porosos o macroporos y materiales con una débil interacción entre el adsorbente-adsorbato. Las moléculas adsorbidas están agrupadas alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. En contraste con la isoterma tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, a $p/p^\circ = 1$) [94]. Los valores de área de superficial específica BET (Brunauer-Emmet-Teller) y el tamaño promedio de poro calculado por BJH (Barrett-Joyner-Halenda) se resumen en la Tabla 16. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 presentó valor de área superficial más alto, lo cual podría resultar benéfico en el desempeño electroquímico de la batería ion-litio compuesta por este material de acuerdo a lo reportado en estudios previos por Zhou et al. [39].

Tabla 16. Propiedades texturales a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 : área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, calculados por los métodos BET y BJH para las muestras tratadas térmicamente: $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30.

Muestra	Area Superficial BET (m^2/g)	Tamaño de poro BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cm^3/g)
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50	61.20	12.08	0.19
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30	21.71	14.15	0.08

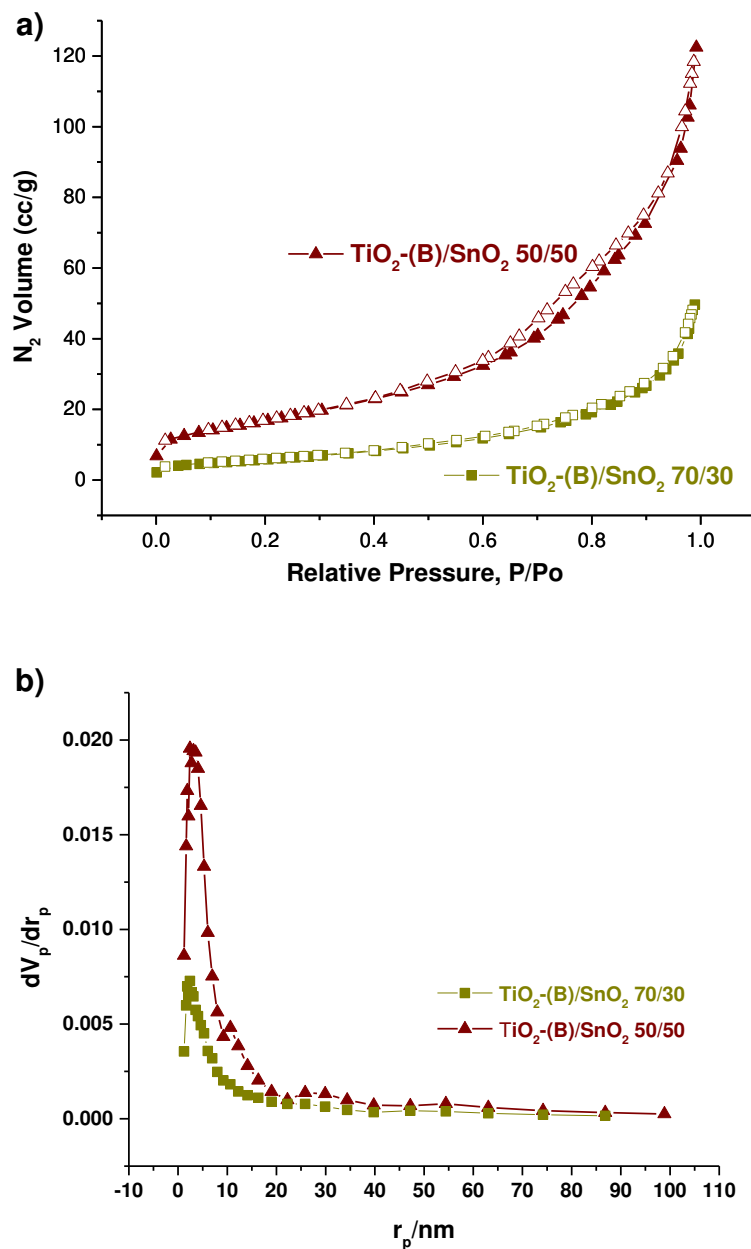


Figura 58. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los compósitos $TiO_2-(B)/SnO_2$ 50/50 y 70/30. Las figuras geométricas sólidas y vacías, se refieren a las isothermas de adsorción-desorción, respectivamente. b) Distribución de tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH.

3.4.2.4 Espectroscopía de absorción atómica en flama (AA)

Mediante el análisis químico cuantitativo por espectrofotometría de absorción atómica en flama, se encontró una composición en peso igual al 26.88 y 33.09 % de titanio y estaño respectivamente, valores muy cercanos a los valores nominales correspondientes a una relación en peso $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 (Tabla 17). Considerando los porcentajes experimentales de titanio y estaño, la relación en % peso experimental para este compósito es de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 51.63/48.37.

En el caso del compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30, se determinó una composición química igual a 36.52 y 18.86 % en peso de titanio y estaño, los valores porcentuales para estos elementos son muy cercanos a los establecidos para la síntesis de este material (Tabla 17). A partir de dichos valores porcentuales de titanio y estaño, se estimó relación experimental la cual corresponde a 71.8 % TiO_2 y 28.21 % SnO_2 , es decir, una relación en peso $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 71.8/28.21.

Tabla 17. Valores nominales y experimentales (% en peso) de la composición química de $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y 70/30, estimados por AAS.

Muestra	Nominal		Experimental _{ICP}	
	% Ti	% Sn	% Ti	% Sn
$\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50	29.96	39.38	26.88	33.09
$\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30	41.95	23.63	36.52	18.86

3.4.2.5 Análisis elemental de carbono por combustión

En la Tabla 18 se presentan los resultados del análisis elemental de carbono realizados en el material de partida $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ y los compósitos resultantes con SnO_2 . El material identificado como $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ contiene un 1.123 % de carbono, mientras que los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 presentaron valores de 0.139 y 0.175 de % en carbono. Al analizar los resultados, hay una tendencia de disminución del contenido de carbono en los compósitos con respecto al material de partida, $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, la cual es debida al segundo tratamiento térmico al que se somete el compósito una vez incorporado el SnO_2 . En una primera etapa de formación del $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ se efectuó un tratamiento térmico a 400 °C durante 4 horas, posteriormente se incorporó el SnO_2 y finalmente el compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ se sometió a un tratamiento térmico de 450 °C durante 4 horas.

Tabla 18. Análisis elemental de carbono de las muestras: $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$, $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30.

Compósito	% Carbono
$\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$	1.123
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50	0.139
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30	0.175

3.4.2.6 Voltamperometría Cíclica

Antes de probar los electrodos conformado por los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30, primero se estudió su comportamiento redox en las baterías por medio de voltamperometría cíclica. La Figura 59 presenta los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 0.1 mV/s desde 0.01 hasta 3 V vs Li/Li⁺.

En la Figura 59a-b se presentan los voltamperogramas cíclicos del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30, respectivamente. En ambos casos se observan dos pares de picos catódico/anódico, el primero característico de la inserción-desinserción de iones litio en la fase anatasa: 1.65/1.72 V para el compuesto 50/50 y 1.42/1.65 V para el compuesto 70/30. El segundo correspondiente a la inserción-desinserción de iones litio en la fase bronce: 1.4/1.28 V para el compuesto 50/50 y 0.9/1.25 V para el compuesto 70/30. Se identificaron otros dos pares redox, el primero de ellos correspondiente a la reacción de reducción del SnO_2 -formación de Li_2O , a 0.84/1.68 V para el compuesto 50/50 y a 0.68/1.56 V para el compuesto 70/30. El segundo par redox se atribuye a la formación de la fase Li_xSn responsable de la capacidad de almacenamiento reversible de iones litio en electrodos de Sn, a 0.14/0.6 V para el compuesto 50/50 y a 0.2/0.55 V para el compuesto 70/30.

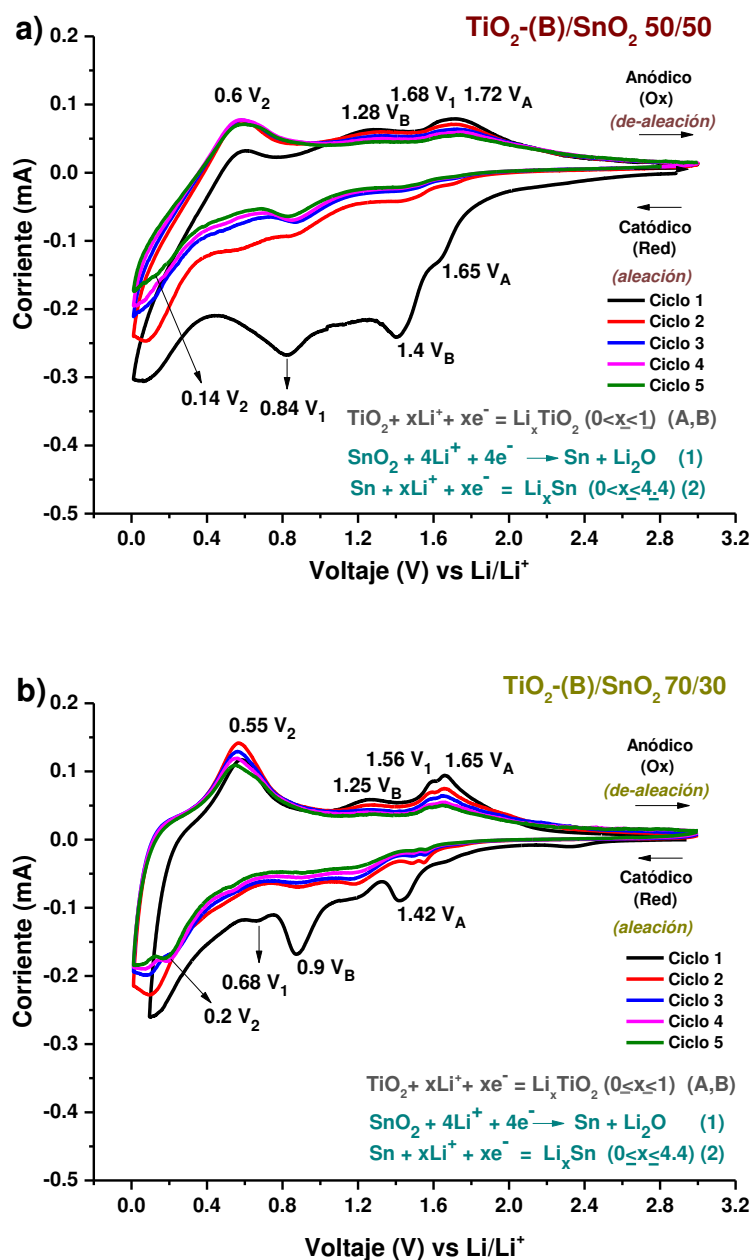


Figura 59. Voltamperogramas cíclicos (CV) de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ a) 50/50 y b) 70/30 a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s entre una ventana de potencial de 0.01 y 3 V.

3.4.2.7 Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga

La evaluación del desempeño anódico de los materiales sintetizados: $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ -AME, $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 50/50 y $\text{TiO}_2\text{-(B)}/\text{SnO}_2$ 70/30 en baterías de ion-litio, se realizó mediante el ensamble de medias celdas electroquímicas tipo botón. Se realizaron pruebas de ciclado galvanostático a una tasa de descarga C/10 dentro de una ventana de potencial de 1 a 3 V vs Li/Li^+ para el $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y 0.01 a 3 V vs Li/Li^+ para los compósitos, durante 50 ciclos consecutivos.

En la Figura 60a se exhibe los resultados de 50 ciclos para la batería $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ -AME. La capacidad de carga inicial fue de 220 mAh/g y una descarga inicial de 256 mAh/g. Durante el primer ciclo, se observa una pérdida de capacidad o capacidad irreversible causada por reacciones entre la superficie y el electrolito (formación de la capa SEI), que es un fenómeno vinculado a la naturaleza intrínseca de este material (electrodos nanoestructurados) [32]. Una vez que se ha formado la capa superficial, las curvas subsiguientes corresponden a la intercalación de litio, los valores capacidad de carga/descarga en el ciclo 50 son 109 y 111 mAh/g, respectivamente. Es decir, el material mostró una capacidad de retención de carga del 43% respecto a la descarga inicial y un 98 % de eficiencia coulombica (Tabla 19).

Tabla 19. Desempeño de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.

Identificación de muestra	No. de ciclo	Capacidad Específica		Retención de carga (%)
		Carga (mAh/g)	Descarga (mAh/g)	
$\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$	1	220	256	43
	10	192	196	
	20	175	178	
	30	149	151	
	40	127	130	
	50	109	111	

El rendimiento electroquímico de las baterías se analizó en términos de tasa de descarga o C-rate: corresponde a las condiciones de intensidad de corriente a la cual la batería es descargada. Un valor C/x significa que la celda requiere x horas para que toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica estimada. Las baterías se probaron en modo galvanostático mediante la aplicación de una intensidad de corriente a la batería. La corriente aplicada fue 0.08 mA/g, 0.17 mA/g, 0.42 mA/g, 0.84 mA/g y 0.08 mA/g correspondiente a una tasa de descarga de C/10, C/5, C/2, C y C/10; descarga en 10, 0.2, 0.5, 1 y 10 horas, respectivamente, dentro de una ventana de potencial de 1 a 3 V vs Li/Li^+ . En estos experimentos las baterías se sometieron a 6 ciclos de carga-descarga a cada tasa de velocidad de ciclado, sumando un total de 30 ciclos consecutivos.

En la Figura 60b exhibe los resultados del desempeño de $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$ a diferentes velocidades y % de eficiencia coulombica (EC). El material libera una capacidad de descarga de 227 mAh/g a C/10 después de 6 ciclos. Este valor disminuye a 191 mAh/g a C/5, 159 mAh/g a C/2, 120 mAh/g a C y finalmente regresa a

190 mAh/g a C/10 después de 6 ciclos. De manera general, los resultados indican que al incrementar progresivamente la tasa o velocidad de descarga de 10 horas a 12 minutos y posteriormente regresar a la tasa inicial, hay una disminución de la capacidad de carga/descarga del material. Sin embargo, la retención de carga fue del 84%, es decir, el material mostró un buen desempeño de velocidad de ciclado.

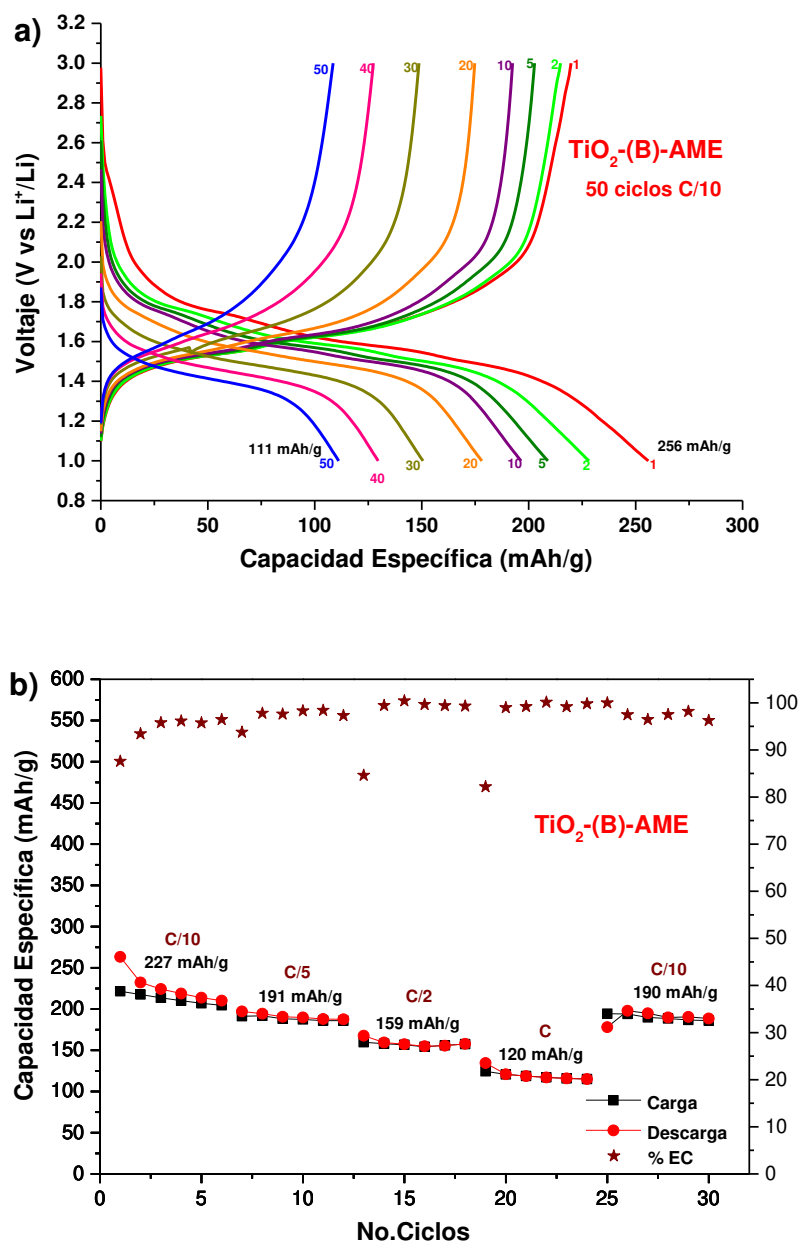
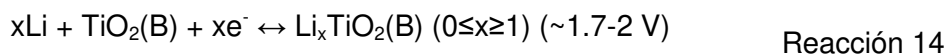
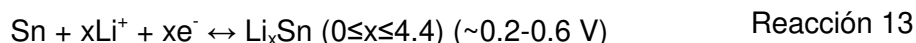
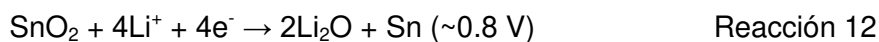
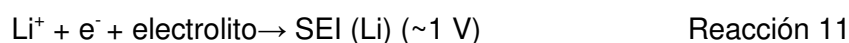


Figura 60. Propiedades electroquímicas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-(B)-AME}$: a) curvas de carga/descarga, 50 ciclos a $C/10$ en una ventana de potencial 0.01-3 V vs Li^+/Li y b) desempeño a diferentes velocidades y % de eficiencia coulombica (EC).

La Figura 61a presenta las curvas de carga-descarga para 50 ciclos consecutivos de la batería $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50. La capacidad teórica de un compuesto

resulta de la sumatoria del producto de la capacidad teórica de cada óxido individual por su fracción en peso, por ello es necesario considerar que la capacidad teórica del TiO_2 es 330 mAh/g [8, 9] y la del SnO_2 es 782 mAh/g [13]. Por lo tanto, la capacidad teórica del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 es 557.5 mAh/g. En el primer proceso de descarga o litación la reducción irreversible del SnO_2 a Sn y la formación de la interfase de electrolito sólido (SEI, por sus siglas en inglés) genera una pérdida de capacidad inicial. Las mesetas de potencial no muy definidas (1.4-1.6 y 0.7 V) se despliegan en el proceso de descarga durante el primer ciclo debido a la reducción del SnO_2 y a la inserción de iones litio en TiO_2 anatasa y bronce para formar los titanatos de litio (Li_xTiO_2), respectivamente. La capacidad específica para el primer ciclo de descarga es de 556 mAh/g, es decir, se alcanzó el valor de la capacidad teórica del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50. Posteriormente, hay una disminución de la capacidad específica en los ciclos consecutivos, en el ciclo número 50 la capacidad de descarga fue 265 mAh/g. Las reacciones electroquímicas entre el Li^+ y el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ pueden describirse de la siguiente manera [11, 34]:



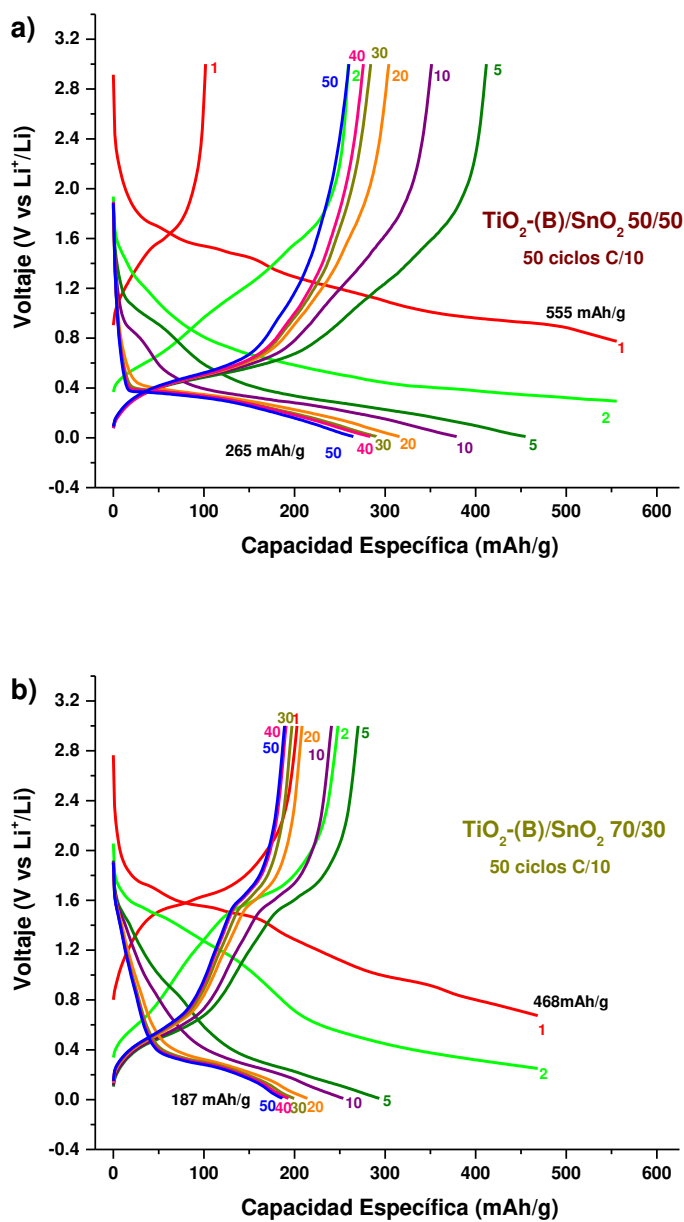


Figura 61. Propiedades electroquímicas curvas de carga/descarga, 50 ciclos del compuesto a) $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y b) $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30.

La Figura 61b muestra las curvas de carga-descarga para 50 ciclos consecutivos del desempeño anódico del $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30 en baterías de ion-litio a una tasa de descarga C/10. La capacidad teórica de un compuesto resulta de la sumatoria del producto de la capacidad teórica de cada óxido individual por su fracción en peso, por ello es necesario considerar que la capacidad teórica del TiO_2 es 335 mAh/g [8, 9] y la del SnO_2 es 782 mAh/g [13]. Por lo tanto, la capacidad específica teórica del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ con una relación % en peso de 70/30 es de 468.5 mAh/g. La capacidad específica del primer ciclo de descarga es de 468 mAh/g, es decir, se alcanzó el valor de la capacidad teórica del compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30. Se observa una pérdida de capacidad inicial derivado de la formación de la interfase de electrolito sólido (SEI, por sus siglas en inglés) y de Li_2O (Reacción 15 y 16). Posteriormente, la capacidad reversible se estabiliza después del segundo ciclo en adelante y exhibió un valor de 187 mAh/g después de 50 ciclos.

La Tabla 20 presenta un resumen de los resultados de capacidades específicas de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30, evaluados como ánodos en baterías ion-litio. Comparando el desempeño de ambos compósitos, la capacidad reversible del compuesto 50/50 libera una capacidad de 265 mAh/g después de 50 ciclos, con una retención del 48 % con respecto a su capacidad inicial y una eficiencia coulombica del 100 %. Mientras que la capacidad del compuesto 70/30 rápidamente disminuye a ~ 260 mAh/g después de 7 ciclos y después de 50 ciclos mostró una capacidad de 187 mAh/g con una retención del 40% de su capacidad inicial y una eficiencia coulombica del 99%. Es decir, el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 exhibió el mejor desempeño electroquímico con una capacidad reversible de 265 mAh/g, la cual representa el 48 % de su capacidad teórica (557.5 mAh/g).

Tabla 20. Capacidades específicas de las baterías de ion-litio $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 durante 50 ciclos galvanostáticos a C/10.

Identificación de muestra	No. de ciclo	Capacidad Específica		Retención de carga (%)
		Carga (mAh/g)	Descarga (mAh/g)	
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50	1	102	556	48
	10	351	379	
	20	304	316	
	30	284	290	
	40	276	284	
	50	260	265	
$\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30	1	203	468	40
	10	241	246	
	20	208	211	
	30	197	201	
	40	191	192	
	50	189	187	

El rendimiento electroquímico de las baterías de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 se analizaron en términos de tasa de carga-descarga. Las baterías se probaron en modo galvanostático, a diferentes velocidades de ciclado en forma creciente: C/10, C/5, C/2, C y C/10; descarga en 10, 0.2, 0.5, 1 y 10 horas, respectivamente, dentro de una ventana de potencial de 0.01 a 3 V vs Li/ Li^+ . En estos experimentos las baterías se sometieron a 6 ciclos de carga-descarga a cada tasa de velocidad de ciclado, sumando un total de 30 ciclos consecutivos.

Los resultados se presentan en la Figura 62, de manera general se observa una tendencia de disminución de la capacidad específica al incrementar en la velocidad de descarga. Este comportamiento es causado por la polarización superficial del electrodo y se hace más evidente a altas tasas de descarga. La polarización del electrodo es un fenómeno que depende de la cinética global del proceso electroquímico, y que a su vez

está controlada por la velocidad de difusión del ion-litio en estado sólido [97]. La Tabla 21 muestra los valores de capacidad específica los cuales responden al ajuste de velocidad, asociada la polarización de la concentración Li^+ en el SnO_2 derivado del proceso de difusión. La mayor capacidad se registró a la menor tasa de descarga de 10 horas (C/10) en los primeros 6 ciclos, 319 y 365 mAh/g, para los compósitos TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50 y 70/30, respectivamente. Al aumentar la tasa de descarga a C/5, C/2 y C, es decir, 0.2, 0.5 y 1 hora, es notable la disminución de la capacidad en ambos compósitos, la menor capacidad se consiguió en la mayor tasa de descarga C (1 hora). Sin embargo, es importante resaltar que se observa una recuperación de capacidad cuando se regresa a la tasa de descarga inicial, es decir, a C/10 se alcanzan capacidades de descarga de 218 y 197 mAh/g para los compósitos 50/50 y 70/30, respectivamente.

Tabla 21. Capacidades específicas de descarga para los materiales sintetizados TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50 y 70/30, a diferentes velocidades de descarga.

Tasa de descarga	Capacidad específica (mAh/g)	
	TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50	TiO_2 -(B)/ SnO_2 70/30
C/10	319	365
C/5	155	172
C/2	44	34
C	10	10
C/10	218	197

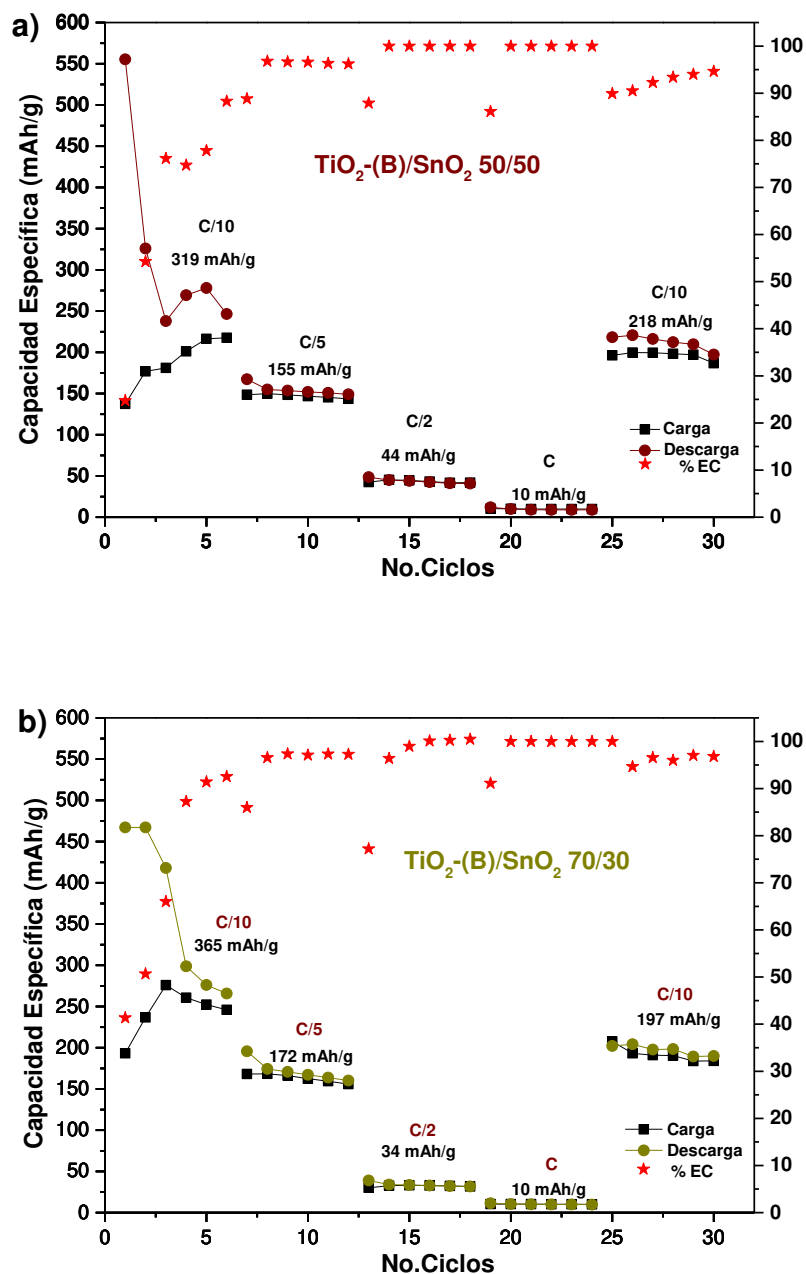


Figura 62. Capacidad de carga/descarga de baterías $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 a diferentes velocidades de ciclado en una ventana de potencial 0.01-3 V vs. Li^+/Li y % de eficiencia coulombica (% EC).

3.4.2.8 Comparación con la literatura

Dentro de los reportes más relevantes para este trabajo, considerando la similitud entre las condiciones experimentales y la morfología resultante, se encuentran estos dos reportes:

Yang et al. [32]. En el 2011 reportaron la obtención de nanoalambres tipo núcleo-coraza, $\text{TiO}_2\text{-(B)@SnO}_{2(\text{amorfo})}$ los cuales consisten en alambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ (30-120 nm diámetro y micras de largo) con nanocristales de SnO_2 en su superficie (~30 % en peso). Este material fue sintetizado por proceso hidrotermal entre NaOH y TiO_2 anatasa a 150 °C durante 72 h, posteriormente, el producto fue calcinado a 400 °C durante 4 h. El producto se sometió a una reacción en fase líquida: $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y urea. Este compuesto entregó una capacidad reversible de *~463 mAh/g después de 50 ciclos* a una densidad de corriente de 30 mA/g, con una eficiencia coulombica cercana al 100%. Las capacidades a diferentes tasas de descarga fueron: 873 mAh/g a 30 mA/g después de 5 ciclos, 769 mAh/g a 100 mA/g, 712 mAh/g a 200 mA/g, 602 mAh/g a 500 mA/g, 477 mAh/g a 1000 mA/g y finalmente regresa a 837 mAh/g a 30 mA/g después de 5 ciclos, lo cual mostró excelente desempeño.

Zhang et al. [38]. En el 2014 prepararon nanoalambres tipo núcleo-coraza, $\text{TiO}_2\text{-(B)@SnO}_2$ en tres etapas mediante síntesis hidrotermal. En una primera etapa se prepararon los nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ mediante reacción hidrotermal entre NaOH y TiO_2 anatasa a 220 °C por 72 h. En la siguiente etapa, se le dio un tratamiento hidrotermal a los nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ con $\text{SnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH y NaCl a 80 °C por 24 h. El producto final fue calcinado a 360 °C por 4 h. Los nanoalambres de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$

presentaron un diámetro de 100 a 200 nm y 3 μm de largo. Las partículas de SnO_2 tuvieron un diámetro de 4 nm. La capacidad reversible del compuesto fue de $\sim 1160 \text{ mAh/g}$ a una tasa de descarga de 5 horas (C/5). Y una retención de 790 mAh/g después de 30 ciclos. A las tasas de descarga de C/10, C/5, C/2, 1C y 2C, la capacidad de descarga fue 1107, 868, 742, 604 y 556 mAh/g, respectivamente. Al regresar a la tasa de C/10, la capacidad se mantiene a 821 mAh/g con una eficiencia coulombica por encima del 100 %.

Evidentemente, las capacidades reportadas en los trabajos previamente descritos superan a las obtenidas en este trabajo para los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30 bajo condiciones experimentales diferentes. Es importante señalar que las diferencias en las condiciones experimentales radican en el tipo de precursor de TiO_2 utilizado, la temperatura del tratamiento hidrotérmal para la obtención de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ y el precursor para la formación de las nanopartículas de SnO_2 . Por tal motivo, tomando en cuenta la capacidad reversible exhibida por los compósitos preparados en este trabajo, es necesario considerar los siguientes reportes, cuyas capacidades se encuentran en un intervalo de 128 a 320 mAh/g:

Chen, J. S. et. al. [99]. En 2010 sintetizaron esferas huecas de SnO_2 recubiertas con nanohojas de TiO_2 . Se utilizaron nanoesferas de SiO_2 como plantilla (400 nm). Después de 30 ciclos, el material exhibió una capacidad reversible de 128 mAh/g .

Zhou, Y., et al. [93]. En 2012 lograron obtener un nanocompósito mesoporoso C-TiO₂-SnO₂ preparado en una sola etapa mediante el método de co-ensamblaje-tetra constituyente (por sus siglas en inglés Tetra-CCA) basado en el par ácido-base Sn y Ti. Se trata de nanopartículas de TiO₂ anatasa y SnO₂ amorfo en una matriz de carbono con mesoporos ordenados obtenidos por el uso del tensoactivo Pluronic P-123. Se estudió la influencia de la proporción de SnO₂ en el material. En el electrodo compuesto con 28.8 % en peso de TiO₂, 53.8 % SnO₂ y 17.2 % C presentó una capacidad de descarga 277 mAh/g con una retención del 95.3 % a los 40 ciclos, que se atribuyó a la estabilidad de la nanoestructura. Mientras que el electrodo con 19.9 % de TiO₂, 63.9 % SnO₂ y 16.2% C mostró una capacidad de descarga de 378 mAh/g pero menor capacidad de retención (81 %) a los 40 ciclos. Se probaron materiales con diferentes relaciones Sn/Ti: 1-TSC 0.5:1, 2-TSC 1:1 y 3-TSC 1:0.5, los cuales fueron preparados a partir de Ti(OEt)₄, SnCl₄, tensoactivo y resol como fuente de carbono a los cuales se sometió a tratamiento térmico a 450 °C 2h y 600 °C 2h en atmósfera de nitrógeno. Las áreas superficiales fueron 232, 235 y 281 m²/g para los materiales 1-TSC a 3. El volumen de poros fue determinado por adsorción/desorción de N₂, los volúmenes de mesoporo fueron $V_{\text{meso}} = 0.042, 0.054, 0.079$ y de microporo $V_{\text{micro}} = 0.078, 0.076, 0.091$ cm³/g. El volumen de poro se incrementó con el contenido de SnO₂, tres clases de poros (2,3.5 y 7nm) se formaron en los sitios intersticiales de los grandes cristales de TiO₂, el carbono y la fase amorfa SnO₂ en el material 3-TSC. Las bajas capacidades se atribuyen a la naturaleza amorfa del SnO₂ y a la adición del Carbono (~20%).

Lin, Y.M., et al. [100]. En el 2012, prepararon un nanocompósito SnO₂/TiO₂ formado por cantidades equimolares de los óxidos de Sn y Ti. El material se sintetizó

por coprecipitación utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (por sus siglas CTAB del inglés), como surfactante catiónico y posterior tratamiento térmico a 350 °C. La microestructura del material está formada por aglomerados de nanopartículas de 10 nm de SnO₂ con estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, y TiO₂ amorfo, con un área superficial de 100 m²/g. Exhibió una capacidad reversible de ~320 mAh/g (basado en el peso SnO₂/TiO₂) a C/5 después de 100 ciclos lo cual fue atribuido al tamaño nanométrico de las partículas y por ende a una mejor difusión de los iones litio en el Li_xTiO₂ amorfo.

Jeun, J.-H., et al. [37]. En 2013 obtuvieron nanotubos huecos doble coraza SnO₂@TiO₂ mediante deposición de capas atómicas (ALD) utilizando nanofibras PAN como plantillas obtenidas por electrospinning. Los nanotubos fueron preparados con una relación atómica Ti:Sn 2.5:1, un diámetro de 200 a 300 nm y una longitud de más de 10 micras. Exhibieron excelente desempeño electroquímico en términos de estabilidad al ciclado dado que retuvieron la estructura hueca después de 50 ciclos de carga/descarga. Después de 50 ciclos, la capacidad reversible de este electrodo fue de 300 y 200 mAh/g a densidades de corriente de 800 y 1500 mA/g, respectivamente. Estas observaciones corroboran que el TiO₂ (coraza exterior, 22 nm) acomoda o amortiza la alta expansión de volumen del SnO₂ (coraza interior, 12 nm), lo cual le confiere estabilidad al material frente al ciclado incluso a altas tasas de carga/descarga.

Yang et al. [101]. En el 2017, prepararon esferas huecas de SnO₂ (tetragonal) recubiertas de TiO₂ amorfo. El diámetro interno hueco fue de 300 nm, mientras que la coraza de SnO₂ fue de 15 nm. Utilizaron esferas de SiO₂@SnO₂ como plantillas, una

vez recubiertas con TiO_2 y posteriormente se calcinaron a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Esta estructura exhibió una capacidad reversible de $\sim 326\text{ mAh/g}$ a una densidad de corriente de 100 mA/g después de 50 ciclos. La relación Sn/Ti en peso es aproximadamente 52/48 (relación molar 1/2.3). De acuerdo a los resultados, concluyeron que el encapsulamiento con TiO_2 provee un soporte mecánico, la estructura hueca ayuda aliviar el estrés causado durante los ciclos de carga/descarga. Además, la estructura cerrada previene la pulverización del SnO_2 .

Comparado con estos últimos 5 reportes en la literatura, los compósitos preparados en este trabajo $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 y 70/30; con capacidades reversibles de 265 mAh/g y 187 mAh/g después de 50 ciclos, respectivamente; presentan una respuesta similar al material sintetizado por Zhou, Y., et al. [93] (Tabla 22). Se trata de nanopartículas de TiO_2 anatasa y SnO_2 amorfo en una matriz de carbono con mesoporos, está formado por 28.8 % de TiO_2 , 53.8 % SnO_2 y 17.2 % C, este material exhibió una capacidad de descarga 277 mAh/g después de 40 ciclos.

Tabla 22. Estudios del compósito de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ como electrodo en baterías ion-litio.

Material	Capacidad, 30 ciclos (mAh/g)	Año de publicación
Esferas huecas de SnO_2 recubiertas con nanohojas de TiO_2	128	2010 [99]
Cintas de TiO_2 -(B) decoradas con nanopartículas de SnO_2	265	Este trabajo
Nanopartículas de TiO_2 anatasa y SnO_2 amorfo en una matriz de carbono mesoporoso.	277	2012 [93]
Nanocompósito de nanopartículas SnO_2 y TiO_2 amorfo	320 (50 ciclos)	2012 [100]
Nanotubos huecos doble coraza $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$	300 (50 ciclos)	2013 [37]
Esferas huecas de SnO_2 recubiertas con TiO_2 amorfo	326 (50 ciclos)	2017 [101]

3.4.2.9 Relación propiedades-desempeño electroquímico

Con la intención de correlacionar el desempeño electroquímico de los materiales preparados como ánodos en baterías ion-litio con los resultados de su caracterización, se puede considerar lo siguiente:

Área superficial. En la Figura 63 se presentan los resultados del desempeño electroquímico de los materiales preparados en función del área superficial. En el caso de los óxidos individuales, TiO_2 -(B) y SnO_2 , aunque este último mostró una mayor área superficial, su desempeño electroquímico fue menor en comparación en el electrodo de TiO_2 -(B). De acuerdo con los estudios reportados por Wang et al. [95] dicho comportamiento se asocia al cambio de volumen del electrodo (300 %) durante el proceso de litación/des-litación lo cual conduce al agrietamiento y desmoronamiento del material del electrodo y da como resultado una pérdida de capacidad, pobre

ciclabilidad y pérdida de contacto eléctrico. Por otro lado, el comportamiento de los compósitos $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ permitió establecer una relación directa entre el área superficial y la capacidad reversible. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50, con mayor área superficial, $61.20 \text{ m}^2/\text{g}$, mostró el mejor desempeño electroquímico como ánodo en una batería ion-litio, 265 mAh/g . Al contar con mayor área superficial se beneficia el contacto entre el electrodo y el electrolito, lo cual favorece la penetración del electrolito en el electrodo, por lo tanto, mejora el acceso de los iones litio al material activo y esto beneficia a la cinética de reacción [102]. En consecuencia, al incrementar la oportunidad de inserción de los iones en la estructura esto se traduce en una mejora de la capacidad específica del material. Es importante puntualizar que el área electroquímicamente activa es un parámetro característico cuando se investigan o desarrollan electrodos. El área electroquímicamente activa denota una fracción del área superficial o superficie que contribuye a la intercalación y a la reacción en la interfase [103].

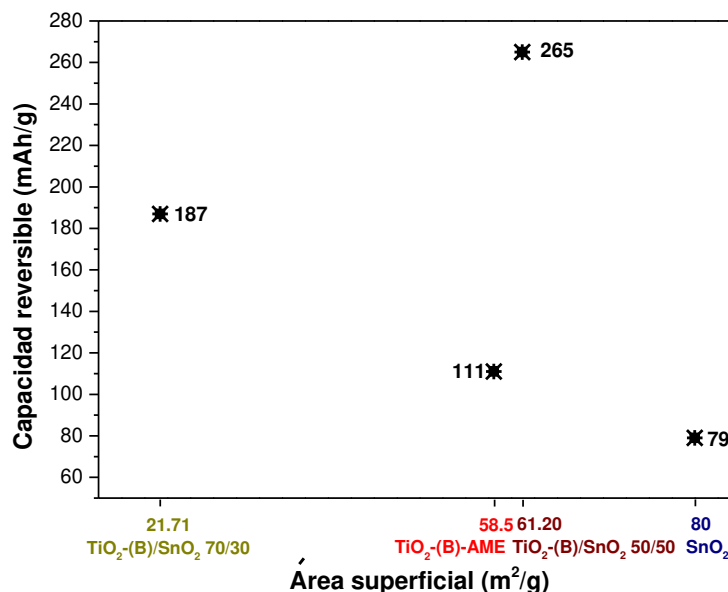


Figura 63. Capacidad reversible en función del área superficial de los materiales preparados en este trabajo de investigación.

Estructura-cristalinidad, morfología y tamaño de partícula. De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, el TiO₂-(B)-AME está formado por un 89 % de fase bronce, TiO₂-(B), y el resto de fase anatasa con un tamaño de cristalito de 8 nm. Los compósitos de TiO₂-(B)/SnO₂ fueron preparados a partir de TiO₂-(B)-AME y el SnO₂, bajo las mismas condiciones experimentales. Por lo que la cristalinidad exhibida por estas fases pareciera no influir en la diferencia de los resultados obtenidos en cuanto a su desempeño electroquímico. En cuanto a la morfología, ambos compósitos TiO₂-(B)/SnO₂ 50/50 y 70/30; presentan características muy similares, el compósito está formado por cintas o nanoribbons de TiO₂-(B) con una longitud promedio de 3 μ m y ancho de 95 nm. En el caso del compósito 50/50, las cintas de TiO₂-(B) exhiben una distribución homogénea de nanopartículas de SnO₂, con un tamaño promedio de 4 nm. Mientras que en el compósito 70/30, las partículas de SnO₂

presentan un tamaño promedio de 5 nm y forman aglomerados de hasta 60 nm, se observa una mayor saturación de SnO_2 sobre la superficie de las cintas de TiO_2 -(B), además de algunos aglomerados de SnO_2 . Las características morfológicas y de tamaño de partícula de ambos compósitos, sugieren que la homogeneidad del material, específicamente, la distribución del SnO_2 sobre el TiO_2 -(B), así como el tamaño de partícula; son algunos de los parámetros determinantes del buen desempeño electroquímico del TiO_2 -(B)/ SnO_2 50/50 en comparación al obtenido por el compósito 70/30. La influencia del tamaño de partícula y morfología sobre las propiedades electroquímicas de los materiales utilizados como electrodos está previamente documentada en la literatura. Partículas pequeñas proporcionan caminos de difusión más cortos, dando como resultado en una mejora en la cinética de intercalación del ion-litio en la estructura del material electródico [104].

Composición química. La diferencia principal entre los dos compósitos preparados y estudiados, se basa en el contenido en porcentaje en peso de TiO_2 -(B) y SnO_2 . El compósito de TiO_2 -(B)/ SnO_2 con una composición química porcentual en peso 50/50, presentó el mejor desempeño electroquímico como ánodo en baterías ion-litio debido a los efectos sinérgicos entre sus componentes [35, 36]. Se ha reportado que en el compósito TiO_2 / SnO_2 , el TiO_2 tiene un efecto de amortiguación y apoyo mecánico durante los ciclos de carga/descarga con el objetivo de minimizar la tensión mecánica en el SnO_2 causado por la expansión de volumen del electrodo [22]. Mientras que el SnO_2 proporciona alta capacidad específica. Por tanto, el efecto sinérgico derivado de la combinación de estos óxidos, en proporción en peso 50/50, resultó en la mejor respuesta en términos de capacidad específica, bajo las condiciones de estudio de esta investigación, en comparación con la del compósito 70/30.

El conjunto de características y propiedades que presenta el compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50 son de manera general más sinérgicas en su desempeño electroquímico como ánodo en baterías ion-litio. El compuesto 50/50 posee mayor área superficial, casi el triple que el compuesto 70/30, por lo tanto mayor superficie de contacto electrodo/electrolito. Estructuralmente, ambos compósitos en lo que se refiere al óxido de titanio, están formados principalmente por fase bronce, además de anatasa. En cuanto a morfología, los compósitos se distinguen por la distribución y tamaño de partícula del SnO_2 en la superficie de las cintas o nanoribbons de $\text{TiO}_2\text{-(B)}$, el compuesto 50/50 presenta partículas de menor tamaño y una distribución homogénea en comparación con las características del compuesto 70/30, en el cual se presentan aglomerados de SnO_2 . Entre los parámetros estudiados, el área superficial, la composición química y la estructura cristalina son los factores que parecen tener mayor influencia en el desempeño electroquímico de los compósitos estudiados como ánodos en baterías ion-litio.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

4.1.1 Síntesis de TiO_2 -(B)

- 1) Se logró sintetizar la **fase TiO_2 -(B) por el método hidrotermal** a partir de tres precursores de titanio: TiO_2 -anatasa (comercial), TiO_2 amorfo ME y una microemulsión O/W de titanio (METi238). Se reportó por primera vez la obtención de fase bronce a partir de una microemulsión (O/W) que contiene titanio.
- 2) Se estudió el efecto del tipo de precursor sobre la estructura cristalina, morfología y el desempeño electroquímico de los materiales obtenidos. De acuerdo a los resultados de espectroscopia Raman, la fase o estructura cristalina obtenida es dependiente del tipo de precursor utilizado. A partir de un

precursor cristalino se obtuvo un material con el mayor contenido de fase bronce.

- 3) La evaluación de las propiedades electroquímicas sugirió que a mayor contenido de fase **TiO₂-(B)** existe un incremento en la capacidad reversible del material. El **mejor desempeño** como electrodo en BIL lo exhibió el material con el mayor contenido de **TiO₂-(B)** (~**92 %**) y la **mayor área superficial**. Exhibió una capacidad reversible de 211 mAh/g, cuyo valor es comparable a los reportados previamente en la literatura (170 a 300 mAh/g).

4.1.2 Síntesis de SnO₂

- 1) Se logró sintetizar SnO₂ mediante el método de reacción en microemulsión (O/W). La evaluación de sus propiedades electroquímicas mostró una capacidad reversible de 79 mAh/g, después de 50 ciclos a C/10, lo que representa el 10 % de su capacidad teórica.

4.1.3 Preparación de compósitos TiO₂-(B)/SnO₂

- 1) La **preparación del compósito TiO₂-(B)/SnO₂** resultó efectiva a través del **método de impregnación**: mediante la incorporación de las cintas de TiO₂-(B) en la reacción en microemulsión de SnO₂.

- 2) El **compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50** presentó la mejor respuesta en el desempeño electroquímico como ánodo: 265 mAh/g, en comparación con la de los óxidos individuales, $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ 111, SnO_2 79 mAh/g. Las características y propiedades presentadas por el compósito, permiten que sea considerado como un material prometedor para su aplicación como ánodo en BIL.

- 3) Por lo anterior, es posible que el **compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$** sea prometedor para su aplicación como ánodo en BIL, gracias al acoplamiento sinérgico entre las características cristalinas-morfológicas y propiedades electroquímicas de sus componentes.

- 4) El **compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 50/50** mostró un valor de capacidad específica de 290 mAh/g después de 30 ciclos, lo cual representa el 52 % de su capacidad teórica y el **compósito $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ 70/30** liberó una capacidad de 187 mAh/g, que representa el 43 % de su capacidad teórica. Retomando la hipótesis planteada al comienzo de este estudio, podemos afirmar que el compósito exhibió un comportamiento cercano al esperado, capacidad ≥ 60 % capacidad teórica después de 30 ciclos.

4.2 Recomendaciones

- 1) Próximos estudios en este campo podrían incluir la preparación de un compuesto $\text{TiO}_2\text{-(B)/SnO}_2$ en proporción en peso 30/70, con la finalidad de evaluar su desempeño electroquímico como ánodo en BIL.
- 2) Sería recomendable que futuras investigaciones abordasen el elucidar los fenómenos electroquímicos del proceso de transferencia de carga en las baterías mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Con la finalidad de determinar la resistencia a la transferencia de carga de cada material y correlacionarlo con su desempeño electroquímico.
- 3) Sería interesante estudiar el ciclado galvanostático de carga/descarga de cada uno de los compósitos, limitando la ventana de potencial, 50 mv-1.0 V, con la finalidad de estudiar su efecto en la capacidad específica liberada por cada compósito.

REFERENCIAS

1. Smalley, R.E., *Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge*. MRS Bulletin, 2005. **30**(06): p. 412-417.
2. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1993: Oxford University Press.
3. Masaki Yoshio, R.J.B., Akiya Kozawa, *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*. 2009, USA: Springer New York. 1-7, 9-48.
4. Walter A. van Schalkwijk, B.S., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. 2002, N.Y.: Kluwer Academic/Plenum.
5. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**: p. 359.
6. Ma, D., et al., *Novel hollow SnO₂ nanosphere@TiO₂ yolk-shell hierarchical nanospheres as anode material for high-performance lithium-ion batteries*. Materials Letters, 2015. **157**: p. 228-230.
7. Tian, Q., et al., *Encapsulation of SnO₂ nanoparticles into hollow TiO₂ nanowires as high performance anode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **253**: p. 9-16.
8. Sun, Z., et al., *Rational Design of 3D Dendritic TiO₂ Nanostructures with Favorable Architectures*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(48): p. 19314-19317.
9. Jiang, H., et al., *Facile and controllable fabrication of three-dimensionally quasi-ordered macroporous TiO₂ for high performance lithium-ion battery applications*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(5): p. 1578-1583.
10. Y. Idota, M.M., M. Miyaki, T. Kubota, T. Miyasaka 1997, Fuji Photo Film Co. Ltd.: US Patent 5,618,640, 1997.
11. Courtney, I.A. and J.R. Dahn, *Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂BPO 6 Glass*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(9): p. 2943-2948.
12. Winter, M. and J.O. Besenhard, *Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites*. Electrochimica Acta, 1999. **45**(1-2): p. 31-50.
13. Li, N., C.R. Martin, and B. Scrosati, *A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Tin Oxide Electrode*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000. **3**(7): p. 316-318.
14. Larcher, D., et al., *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(36): p. 3759-3772.
15. Besenhard, J.O. and M. Winter, *Advances in Battery Technology: Rechargeable Magnesium Batteries and Novel Negative-Electrode Materials for Lithium Ion Batteries*. ChemPhysChem, 2002. **3**(2): p. 155-159.
16. Besenhard, J.O., J. Yang, and M. Winter, *Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?* Journal of Power Sources, 1997. **68**(1): p. 87-90.
17. Chao, S.-C., et al., *A study on the interior microstructures of working Sn particle electrode of Li-ion batteries by in situ X-ray transmission microscopy*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(2): p. 234-237.
18. Chen, J.S. and X.W. Lou, *SnO(2)-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries*. Small, 2013. **9**(11): p. 1877-93.

19. Wang, Z., et al., *Fast formation of SnO₂ nanoboxes with enhanced lithium storage capability*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(13): p. 4738-41.
20. Wang, C., et al., *Ultrathin SnO₂ Nanosheets: Oriented Attachment Mechanism, Nonstoichiometric Defects, and Enhanced Lithium-Ion Battery Performances*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(6): p. 4000-4011.
21. Tirado, J.L., *Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2003. **40**(3): p. 103-136.
22. Wu, H.-Y., et al., *Synthesis of TiO₂(B)/SnO₂ composite materials as an anode for lithium-ion batteries*. Ceramics International, 2015. **41**(8): p. 9527-9533.
23. Zhu, J., et al., *Carbon and graphene double protection strategy to improve the SnO_x electrode performance anodes for lithium-ion batteries*. Nanoscale, 2013. **5**(12): p. 5499-5505.
24. Chen, J.S. and X.W.D. Lou, *SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries*. small, 2013. **9**(11): p. 1877-1893.
25. Deng, D., *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Energy Science & Engineering, 2015. **3**(5): p. 385-418.
26. Liu, G.-Y., et al., *Synthesis and Electrochemical Properties of Mesoporous SnO₂/C Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries*. Int. J. Electrochem. Sci, 2013. **8**: p. 4797-4806.
27. Zhang, W.-M., et al., *Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries*. Advanced Materials, 2008. **20**(6): p. 1160-1165.
28. Lou, X.W., et al., *One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO₂ Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2868-2874.
29. Chen, J.S., et al., *SnO₂ Nanoparticles with Controlled Carbon Nanocoating as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(47): p. 20504-20508.
30. Dylla, A.G., G. Henkelman, and K.J. Stevenson, *Lithium Insertion in Nanostructured TiO₂(B) Architectures*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(5): p. 1104-1112.
31. Aravindan, V., et al., *TiO₂ polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries*. Materials Today, 2015. **18**(6): p. 345-351.
32. Yang, Z., et al., *Dispersion of SnO₂ nanocrystals on TiO₂(B) nanowires as anode material for lithium ion battery applications*. RSC Advances, 2011. **1**(9): p. 1834-1840.
33. Fehse, M., *Nanostructured titanium oxide as active insertion material for negative electrodes in Li-ion batteries*. 2013, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.
34. Armstrong, A.R., et al., *Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires*. Advanced Materials, 2005. **17**(7): p. 862-865.
35. Yang, Z., et al., *Encapsulation of TiO₂(B) nanowire cores into SnO₂/carbon nanoparticle shells and their high performance in lithium storage*. Nanoscale, 2011. **3**(10): p. 4440-4447.
36. Zhou, W., et al., *Controlled growth of SnO₂@Fe₂O₃ double-sided nanocombs as anodes for lithium-ion batteries*. Nanoscale, 2012. **4**(15): p. 4459-4463.
37. Jeun, J.-H., et al., *SnO₂@TiO₂ double-shell nanotubes for a lithium ion battery anode with excellent high rate cyclability*. Nanoscale, 2013. **5**(18): p. 8480-8483.

38. Zhang, D.-A., et al., *Core-shell SnO₂@TiO₂-B nanowires as the anode of lithium ion battery with high capacity and rate capability*. Materials Letters, 2014. **128**: p. 295-298.
39. Zhou, Y., et al., *Development of novel mesoporous C-TiO₂-SnO₂ nanocomposites and their application to anode materials in lithium ion secondary batteries*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **151**: p. 172-179.
40. Sun, H., et al., *High-rate lithiation-induced reactivation of mesoporous hollow spheres for long-lived lithium-ion batteries*. Nat Commun, 2014. **5**.
41. Liu, S., et al., *Submicron-sized mesoporous anatase TiO₂ beads with trapped SnO₂ for long-term, high-rate lithium storage*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **639**: p. 60-67.
42. Whittingham, M.S., *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4271-4302.
43. Goriparti, S., et al., *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **257**: p. 421-443.
44. Wang, H., et al., *Ternary Sn-Ti-O Based Nanostructures as Anodes for Lithium Ion Batteries*. Small, 2015. **11**(12): p. 1364-1383.
45. Danielsson I, L.B., *The definition of microemulsion*. Colloids Surf 1981. **3**: p. 391-392.
46. Sanchez-Dominguez, M., K. Pemartin, and M. Boutonnet, *Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach*. Current opinion in colloid & interface science, 2012. **17**(5): p. 297-305.
47. Sanchez-Dominguez, M., et al., *Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation*. Catalysis Today, 2010. **158**(1-2): p. 35-43.
48. Sanchez-Dominguez, M., M. Boutonnet, and C. Solans, *A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: the oil-in-water microemulsion reaction method*. Journal of nanoparticle research, 2009. **11**(7): p. 1823.
49. Sanchez-Dominguez, M., C. Aubery, and C. Solans, *New trends on the synthesis of inorganic nanoparticles using microemulsions as confined reaction media*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
50. Okoli, C., et al., *Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles*. Langmuir, 2012. **28**(22): p. 8479-8485.
51. Boutonnet, M., S. Lögdberg, and E.E. Svensson, *Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008. **13**(4): p. 270-286.
52. Aubery, C., et al., *Microemulsions as Reaction Media for the Synthesis of Mixed Oxide Nanoparticles: Relationships between Microemulsion Structure, Reactivity, and Nanoparticle Characteristics*. Langmuir, 2013. **29**(6): p. 1779-1789.
53. Chen, D. and L. Gao, *Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **279**(1): p. 137-142.
54. Zamand, N., et al., *Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles using reverse microemulsion method*. Solid State Sciences, 2014. **33**: p. 6-11.

55. Byrappa, K. and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*. 2012: William Andrew.
56. Suchanek, W.L. and R.E. Riman. *Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders*. in *Advances in Science and Technology*. 2006. Trans Tech Publ.
57. Palmer, D.A., *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*. 2004: Elsevier.
58. Demazeau, G., *Solvothermal processes : definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends*. Zeitschrift fur Naturforschung B, 2010. **65**(8): p. 999-1006.
59. Kasuga, T., et al., *Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing*. Advanced Materials, 1999. **11**(15): p. 1307-1311.
60. Fehse, M. and E. Ventosa, *Is TiO₂(B) the Future of Titanium-Based Battery Materials?* ChemPlusChem, 2015. **80**(5): p. 785-795.
61. Armstrong, A.R., et al., *TiO₂-B nanowires*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(17): p. 2286-2288.
62. Yuan, Z.-Y. and B.-L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 173-183.
63. Wu, H.-Y., et al., *Preparation of TiO₂(B) Nanosheets by a Hydrothermal Process and Their Application as an Anode for Lithium-Ion Batteries*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(4): p. 1048-1054.
64. Beuvier, T., et al., *TiO₂(B) Nanoribbons As Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries with High Rate Performance*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**(18): p. 8457-8464.
65. Liu, Z., et al., *Nanostructured TiO₂(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries*. Progress in Natural Science: Materials International, 2013. **23**(3): p. 235-244.
66. Armstrong, G., et al., *Nanotubes with the TiO₂-B structure*. Chemical communications, 2005(19): p. 2454-2456.
67. Kasuga, T., et al., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
68. Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*. 1978: Addison-Wesley Publishing Company.
69. Luca, V., *Comparison of size-dependent structural and electronic properties of anatase and rutile nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6367-6380.
70. Sharma, R., et al., *X-ray diffraction: A powerful method of characterizing nanomaterials*. Vol. 4. 2012. 77-79.
71. Somaiah, B., W. Andrew See Weng, and H. Ghim Wei, *Hydrolysis and ion exchange of titania nanoparticles towards large-scale titania and titanate nanobelts for gas sensing applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(3): p. 035401.
72. Morgan, D.L., et al., *Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(1): p. 101-110.
73. Morgan, D.L., et al., *Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(12): p. 3800-3802.
74. Bavykin, D.V., A.N. Kulak, and F.C. Walsh, *Metastable Nature of Titanate Nanotubes in an Alkaline Environment*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(10): p. 4421-4427.

75. Liu, S.M., et al., *Synthesis of Single-Crystalline TiO₂ Nanotubes*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(5): p. 2427-2427.
76. Du, G.H., et al., *Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(22): p. 3702-3704.
77. Chen, Q., et al., *Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment*. Advanced Materials, 2002. **14**(17): p. 1208-1211.
78. Sun, X. and Y. Li, *Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes*. Chemistry – A European Journal, 2003. **9**(10): p. 2229-2238.
79. Yang, J., et al., *Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂*. Dalton Transactions, 2003(20): p. 3898-3901.
80. Miad, Y., et al., *The effect of pH on the interlayer distances of elongated titanate nanotubes and their use as a Li-ion battery anode*. Nanotechnology, 2016. **27**(1): p. 015401.
81. Qamar, M., et al., *Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes*. Nanotechnology, 2006. **17**(24): p. 5922.
82. Zárte, R.A., et al., *Chemical composition and phase identification of sodium titanate nanostructures grown from titania by hydrothermal processing*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. **68**(4): p. 628-637.
83. Zhu, G.-N., C.-X. Wang, and Y.-Y. Xia, *Structural transformation of layered hydrogen trititanate (H₂Ti₃O₇) to TiO₂(B) and its electrochemical profile for lithium-ion intercalation*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2848-2853.
84. Madian, M., A. Eychmüller, and L. Giebeler, *Current Advances in TiO₂-Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries*. Batteries, 2018. **4**(1): p. 7.
85. Lu, C.-H., W.-H. Wu, and R.B. Kale, *Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of photocatalytic TiO₂ powders*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **154**(1): p. 649-654.
86. Lisiecki, I. and M.P. Pileni, *Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(10): p. 3887-3896.
87. Beuvier, T., M. Richard-Plouet, and L. Brohan, *Accurate Methods for Quantifying the Relative Ratio of Anatase and TiO₂(B) Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(31): p. 13703-13706.
88. Andreev, Y.G. and P.G. Bruce, *Demonstrating Structural Deformation in an Inorganic Nanotube*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(30): p. 9931-9934.
89. Zukalová, M., et al., *Pseudocapacitive Lithium Storage in TiO₂(B)*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(5): p. 1248-1255.
90. Wang, Q., Z. Wen, and J. Li, *Solvent-Controlled Synthesis and Electrochemical Lithium Storage of One-Dimensional TiO₂ Nanostructures*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(17): p. 6944-6949.
91. Ren, Y., et al., *Nanoparticulate TiO₂(B): An Anode for Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(9): p. 2164-2167.
92. Grosjean, R., et al., *Facile synthetic route towards nanostructured Fe–TiO₂(B), used as negative electrode for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **278**: p. 1-8.
93. Zhou, Y., et al., *Development of novel mesoporous C–TiO₂–SnO₂ nanocomposites and their application to anode materials in lithium ion secondary batteries*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **151**(Supplement C): p. 172-179.

94. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 2015. p. 1051.
95. Wang, F., et al., *Large-scale synthesis of macroporous SnO₂ with/without carbon and their application as anode materials for lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(20): p. 5969-5973.
96. Peng, P., et al., *Synthesis and performance of apple-like tin oxide as anode for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 2014. **262**: p. 61-65.
97. Yi, T.-F., et al., *Advanced electrochemical performance of Li₄Ti_{4.95}V_{0.05}O₁₂ as a reversible anode material down to 0V*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(1): p. 285-288.
98. Zhang, Y., et al., *Sodium stannate preparation from stannic oxide by a novel soda roasting-leaching process*. Hydrometallurgy, 2014. **146**: p. 82-88.
99. Chen, J.S., et al., *TiO₂ and SnO₂@TiO₂ hollow spheres assembled from anatase TiO₂ nanosheets with enhanced lithium storage properties*. Chemical Communications, 2010. **46**(43): p. 8252-8254.
100. Lin, Y.-M., et al., *SnO₂ and TiO₂-supported-SnO₂ lithium battery anodes with improved electrochemical performance*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(22): p. 11134-11139.
101. Yang, S., et al., *Synthesis and electrochemical performance of double shell SnO₂@amorphous TiO₂ spheres for lithium ion battery application*. Powder Technology, 2017. **322**: p. 84-91.
102. Palomares, V., et al., *Conductive additive content balance in Li-ion battery cathodes: Commercial carbon blacks vs. in situ carbon from LiFePO₄/C composites*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(22): p. 7661-7668.
103. Pfaffmann, L., et al., *Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method*. Journal of Power Sources, 2016. **307**: p. 762-771.
104. Lu, C.-Z. and G.T.-K. Fey, *Nanocrystalline and long cycling LiMn₂O₄ cathode material derived by a solution combustion method for lithium ion batteries*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(4): p. 756-761.

APÉNDICE

Parámetros de una batería

La cantidad de energía liberada por una batería, antes de que su potencial descienda a valores ineficaces es una característica fundamental de la batería y puede expresarse en función de diversas magnitudes. Todas ellas se basan en la generación de una determinada cantidad de carga en relación a la cantidad o a las dimensiones del material activo. La utilización de cada una de ellas dependerá del campo de aplicación de la batería. Algunas de las magnitudes más utilizadas son:

Capacidad, Q: informa del número de electrones que circula por el circuito externo, o lo que es lo mismo, la cantidad de electricidad que puede almacenarse.

Dicha magnitud puede expresarse como:

$$Q = nzF$$

donde z es el número de moles de la especie activa que participa en una reacción electroquímica concreta, n es el número de electrones transferidos por cada mol y F la constante de Faraday cuyo valor es 96487 C/mol (26800 mA·h/mol) y equivale al número de culombios empleados para transformar un equivalente de cualquier sustancia. Aunque Q viene dada en culombios, suele expresarse en amperios-hora. Cuando se duplica la masa de material activo, se duplica también la capacidad, por lo que la información que se obtiene de este parámetro no es una

característica del proceso que tiene lugar sino de la batería en particular. La capacidad es pues un parámetro útil desde el punto de vista industrial y comercial, pero las perspectivas de un material nuevo se comprenden mejor si uno se refiere a una magnitud intensiva.

Capacidad específica (Q_e o CE)

$$Q_e = \frac{Q}{m}$$

donde m representa el peso del material activo. Es la carga suministrada por la celda por unidad de masa o volumen de material electroactivo. El hecho de que muchas de las aplicaciones de las baterías estén enfocadas a la dotación de movilidad y autonomía a ciertos aparatos de consumo eléctrico (marcapasos, relojes de pulsera, etc), hace que sea deseable una elevada relación energía/peso. En otros ámbitos de aplicación, tales como el almacenamiento de reservas energéticas, es más importante el ahorro de espacio que de peso. En estos casos se utiliza la **capacidad volumétrica** (A·h/dm³), que equivale a la carga suministrada por la batería dividida por el volumen de material activo.

Utilizando la capacidad específica tenemos cuantificada la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa, si bien desconoceríamos cuál sería la energía almacenada en la celda electroquímica que estemos estudiando.

Capacidad reversible: es la capacidad debida exclusivamente a la intercalación-desintercalación de los iones litio en el material y que se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclo.

Capacidad irreversible: es la capacidad consumida e imposible de recuperar. Gran parte de la pérdida de la capacidad se produce en el primer ciclo debido a la descomposición del electrolito y posterior formación de la capa pasivante, SEI).

Energía específica, ε_e : es el producto de la capacidad específica y el potencial de salida:

$$\varepsilon_e = Q_e E$$

La energía máxima que puede obtenerse por mol en condiciones normales mediante una determinada reacción de intercalación vendría dada por la variación de la energía libre de dicho proceso

$$\Delta^\circ G = -n F E^\circ$$

donde E° representa el potencial termodinámico de equilibrio, es decir, la diferencia de potencial (V) que puede medirse entre los bornes de la batería cuando no pasa corriente a través de ella. Si el sistema no se encuentra en condiciones normales de equilibrio, la ecuación de Nernst proporciona el valor del potencial de la celda E .

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right)$$

Las dimensiones de la energía específica son J/g pero suele venir expresada en W·h/kg. En la definición de energía específica, se ha supuesto el potencial de salida constante durante toda la reacción; sin embargo, es más general el caso en que dicho potencial varíe durante el transcurso de la reacción. En este caso la energía específica viene dada por la expresión:

$$\varepsilon_e = \frac{nZF}{m} \int_0^{x^{max}} E(x) dx$$

siendo x la fracción molar de producto obtenido.

$$x = \frac{i t PM}{nFm}$$

donde i es la corriente eléctrica que fluye por la batería durante un tiempo t y PM el peso molecular de la sustancia.

Para que la expresión anterior tenga validez y la carga transferida pueda ser asignada exclusivamente a la reacción electroquímica principal se tiene que cumplir que no existan reacciones paralelas que consuman parte de los electrones que llegan al electrodo.

Ciclabilidad: es el número de ciclos de carga-descarga que puede soportar una batería antes de que su capacidad disminuya hasta un límite en el rango de 75 a 80 % de la capacidad suministrada en los ciclos iniciales.

Eficiencia coulombica: es la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga expresada en tanto por ciento.

Tasa de descarga o C rate: corresponde a las condiciones de intensidad de corriente a la cual la batería es descargada. Un valor C/x significa que la celda requiere x horas para que toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica estimada. En el caso del TiO_2 y SnO_2 la capacidad teórica es, 335 y 780 mAh/g, respectivamente.

La velocidad de carga es a menudo denotada como C rate y significa una tasa igual a la capacidad de una batería en una hora de descarga. Para una batería 1.6Ah, $C = 1.6A$. Una tasa de carga de $C/2 = 0.8A$ necesitaría dos horas, y una tasa de carga de $2C = 3.2A$ necesitaría 30 minutos para cargar completamente la batería de un estado vacío, si es compatible con la batería. Esto también supone que la batería es 100% eficiente en la absorción de la carga. Un cargador nominal $C/10$ devolvería la capacidad de la batería en 10 horas, un cargador nominal de $4C$ carga la batería en 15 minutos.

Por ejemplo, $0.2 C$ significa $C/5 A$, y la descarga tomará aproximadamente 5 horas. Si $C = 40 Ah$, una corriente de 4 A puede expresarse como $0.1C$. Dado que una batería puede ser clasificado, es decir, su rendimiento se especifica, para diferentes tiempos de descarga, la capacidad nominal debe normalmente indicar la corriente utilizada.

La corriente de descarga puede alternativamente ser expresado como un múltiplo de la corriente nominal de descarga. Por ejemplo, si se especifica la batería a la tasa de 10 horas, $I_{10} = C/10 (Ah / h)$ y es la corriente que se descargue la batería en 10 horas. Entonces, si $C = 40 Ah$, $I_{10} = 40/10 = 4 A$ y una corriente de 10 A se pueden escribir como $2.5 I_{10}$.

Para el cálculo de la capacidad específica teórica:

$$CE_{teórica} = \frac{nF}{M_w(3.6 \frac{C}{mAh})} = \frac{3(96500)}{417.82g/mol(3.6 \frac{C}{mAh})} = 192.46 mAh/g$$

CE = Capacidad Específica (mAh/g)

n = # de electrones transferidos por cada mol (equiv/mol)

F = Constante de Faraday = 96485.4 C/equiv

M_w = Peso fórmula (g/mol)

Para el cálculo del % de retención:

	Descarga Ciclo 1	Descarga Ciclo 5	
	Descarga	Descarga	%Retención
X	123	101	82

$$\% Retención = \frac{CE_{descarga\ final}}{CE_{descarga\ inicial}} 100 = \frac{101}{123} 100$$

Cálculo del Crate

$$I = C_{rate} CE W$$

Donde

I = corriente (mAh)

CE = capacidad específica teórica, 192 mAh/g

W = peso del material activo (gramos)

Si requiero una densidad de corriente de 10 mA/g, entonces

$$I = (10 \text{ mA/g}) * (0.0051 \text{ g de MA}) = 0.051 \text{ mA}$$

$$0.051 = C_{rate} \left(192 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) (0.0051 \text{ g})$$

$$C_{rate} = 0.05$$

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

LQI Nayely Pineda Aguilar

Candidato para el grado de

Doctora en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

TESIS: OBTENCIÓN DE $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN ACEITE-EN-AGUA (O/W) ASISTIDO POR HIDROTHERMAL CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS IÓN LITIO

Nayely Pineda Aguilar nació en H. Matamoros, Tamaulipas el 16 de Diciembre de 1981, es hija de Profr. Albino Pineda Gutiérrez y de la Profra. Alma Nelly Aguilar Reyna. En el año 2000 inició sus estudios de educación superior y en el año 2005 recibió el título de Licenciado en Química Industrial por la Universidad Autónoma de Nuevo León. En el 2015 terminó sus estudios de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. Es co-autora de cinco artículos publicados en revistas indexadas y ha participado en congresos nacionales e internacionales. Actualmente se desenvuelve como responsable el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Unidad Monterrey.